BEILSTEINS HANDBUCH
DER ORGANISCHEN CHEMIE

VIERTE AUFLAGE

ERSTES ERGÄNZUNGSWERK

DIE LITERATUR VON 1910—1919 UMFASSEND

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

BEARBEITET VON

FRIEDRICH RICHTER

ZEHNTER BAND

ALS ERGÄNZUNG DES ZEHNTEN BANDES DES HAUPTWERKES

Published and distributed in the Public Interest by Authority of the
Alien Property Custodian under License No. A-149

Photo-Lithoprint Reproduction
EDWARDS BROTHERS, INC.
PUBLISHERS
ANN ARBOR, MICHIGAN
1944

BERLIN
[redacted]AG VON JULIUS SPRINGER
1932

Mitarbeiter:

GERTRUD BEREND
JAKOB BIKERMAN
GERHARD LANGER
HERMANN MAYER
RUDOLF OSTERTAG
FRITZ RADT

Inhalt.

Zweite Abteilung.

Isocyclische Verbindungen.

(Fortsetzung.)

IV. Carbonsäuren.

(Schluß.)

2. Oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

3. Oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

Verzeichnis der Abkürzungen für die wichtigsten Literatur-Quellen.

(Die hier aufgeführten Journale sind vollständig nach dem Original bearbeitet.)

Abkürzung	Titel
A.	LIEBIGS Annalen der Chemie
A. ch.	Annales de Chimie et de Physique (seit 1914 geteilt in: Annales de Chimie und Annales de Physique)
Am.	American Chemical Journal
Am. Soc.	Journal of the American Chemical Society
Ann. Phys.	Annalen der Physik (WIEN und PLANCK)
Ann. Physique	Annales de Physique
Ar.	Archiv der Pharmazie
Ar. Pth.	Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie
B.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft
Bio. Z.	Biochemische Zeitschrift
Bl.	Bulletin de la Société Chimique de France
Chem. N.	Chemical News
Ch. I.	Chemische Industrie
Ch. Z.	Chemiker-Zeitung
C. r.	Comptes rendus de l'Académie des Sciences
D. R. P.	Patentschrift des Deutschen Reiches
Fr.	Zeitschrift für analytische Chemie (FRESENIUS)
G.	Gazzetta Chimica Italiana
H.	Zeitschrift für physiologische Chemie (HOPPE-SEYLER)
Helv.	Helvetica Chimica Acta
J. biol. Chem.	Journal of Biological Chemistry
J. Chim. phys.	Journal de Chimie physique
J. phys. Chem.	Journal of Physical Chemistry
J. pr.	Journal für praktische Chemie
L. V. St.	Landwirtschaftliche Versuchsstationen
M.	Monatshefte für Chemie
P. C. H.	Pharmazeutische Zentralhalle
Ph. Ch.	Zeitschrift für physikalische Chemie
R.	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas
R. A. L.	Atti della Reale Accademia dei Lincei (Rendiconti)
Soc.	Journal of the Chemical Society of London
Z. ang. Ch.	Zeitschrift für angewandte Chemie
Z. anorg. Ch.	Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Z. Biol.	Zeitschrift für Biologie
Z. El. Ch.	Zeitschrift für Elektrochemie
Z. Kr.	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie
Ж.	Journal der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft

Zeittafel der wichtigsten Literatur-Quellen.

Jahr	A.	A. ch.	Am.	Am. Soc.	Ann. Phys.	Ar. Pth.	Ar.	B.	Bio-chem. J.	Bio. Z.	Bl.
1910	372—377	[8] 19—21	43—44	32	[4] 31—33	62—63	248	43		23—29	[4] 7
1911	378—385	22—24	45—46	33	34—36	64—66	249	44		30—37	9
1912	386—394	25—27	47—48	34	37—39	67—70	250	45		38—47	11
1913	395—402	28—30	49—50	35	40—42	71—74	251	46	7	48—57	13
1914	403—406	[9] 1—2		36	43—45	75—77	252	47	8	58—67	15
1915	407—410	3—4		37	46—48	78	253	48	9	68—71	17
1916	411	5—6		38	49—51	79	254	49	10	72—77	19
1917	412—413	7—8		39	52—54	80—81	255	50	11	78—84	21
1918	414—417	9—10		40	55—57	82—83	256	51	12	85—92	23
1919	418—419	11—12		41	58—60	84	257	52	13	93—100	25
1920	420—421	13—14		42	61—63	85—88	258	53	14	101—112	27
1921	422—425	15—16		43	64—66	89—91	259	54	15	113—126	29
1922	426—429	17—18		44	67—69	92—95	260	55	16	127—133	31
1923	430—434	19—20		45	70—72	96—100	261	56	17	134—143	33
1924	435—440	[10] 1—2		46	73—75	101—104	1924	57	18	144—154	35
1925	441—445	3—4		47	76—78	105—110	1925	58	19	155—166	37
1926	446—450	5—6		48	79—81	111—118	1926	59	20	167—179	39
1927	451—459	7—8		49	82—84	119—126	1927	60	21	180—191	41
1928	460—467	9—10		50	85—87	127—138	1928	61	22	192—203	43
1929	468—476	11—12		51	[5] 1—3	139—146	1929	62	23	204—216	45
1930	477—484	13—14		52	4—6	147—158	1930	63	24	217—229	47
1931	485—491	15—16		53	8—11	159—162	1931	64	25	230—243	49

Jahr	Chem. N.	Ch. I.	Ch. Z.	C. r.	Fr.	G.	H.	Helv.	J. biol. Chem.	J. Chim. phys.	J. phys. Chem.	J. pr.	M.	P.C.H.
1910	101—102	33	34	150—151	49	40	64—70		8	8	14	[2] 81—82	31	51
1911	103—104	34	35	152—153	50	41	71—76		9—10	9	15	83—84	32	52
1912	105—106	35	36	154—155	51	42	77—82		11—13	10	16	85—86	33	53
1913	107—108	36	37	156—157	52	43	83—88		14—16	11	17	87—88	34	54
1914	109—110	37	38	158—159	53	44	89—93		17—19	12	18	89—90	35	55
1915	111—112	38	39	160—161	54	45	94—96		20—23	13	19	91—92	36	56
1916	113—114	39	40	162—163	55	46	97—98		24—28	14	20	93—94	37	57
1917	115—116	40	41	164—165	56	47	99—100		29—32	15	21	95—96	38	58
1918	117	41	42	166—167	57	48	101—103	1	33—36	16	22	97—98	39	59

Jahr	Chem. N.	Ch. I.	Ch. Z.	C. r.	Fr.	G.	H.	Helv.	J. biol. Chem.	J. Chim. phys.	J. phys. Chem.	J. pr.	M.	P.C.H.
1919	118—119	42	43	168—169	58	49	104—108	2	37—40	17	23	99	40	60
1920	120—121	43	44	170—171	59	50	109—111	3	41—45	18	24	100	41	61
1921	122—123	44	45	172—173	60	51	112—117	4	46—49	19	25	101—103	42	62
1922	124—125	45	46	174—175	61	52	118—123	5	50—54	} 20	26	104—105	43	63
1923	126—127	46	47	176—177	62—63	53	124—131	6	55—58		27	106	44	64
1924	128—129	47	48	178—179	64—65	54	132—141	7	59—62	21	28	107—108	45	65
1925	130—131	48	49	180—181	66—67	55	142—150	8	63—66	22	29	109—111	46	66
1926	132—133	49	50	182—183	68—69	56	151—161	9	67—71	23	30	112—114	47	67
1927	134—135	50	51	184—185	70—72	57	162—172	10	72—75	24	31	115—117	48	68
1928	136—137	51	52	186—187	73—75	58	173—179	11	76—80	25	32	118—119	49—50	69
1929	138—139	52	53	188—189	76—78	59	180—185	12	81—84	26	33	120—123	51—54	70
1930	140—141	53	54	190—191	79—82	60	186—193	13	85—89	27	34	124—128	55—56	71
1931	142—143	54	55	192—193	83—86	61	194—203	14	90—94	28	35	129—131	57—58	72

Jahr	Ph. Ch.	R.	R. A. L.	Soc.	Z. anorg. Ch.	Z. ang. Ch.	Z. El. Ch.	Z. Kr.	Ж.
1910	70—74	29	[5] 19	97	65—68	23	16	47	42
1911	75—77	30	20	99	69—72	24	17	48—49	43
1912	78—80	31	21	101	73—78	25	18	50	44
1913	81—85	32	22	103	79—83	26	19	51—52	45
1914	86—88	33	23	105	84—89	27	20	53	46
1915	89—90	34	24	107	90—93	28	21	54	47
1916	91	35	25	109	94—98	29	22		48
1917		36	26	111	99—101	30	23	} 55	49
1918	92	37	27	113	102—104	31	24		
1919	93	38	28	115	105—108	32	25		
1920	94—96	39	29	117	109—114	33	26		50—52
1921	97—99	40	30	119	115—119	34	27	56	53
1922	100—102	41	31	121	120—125	35	28	57	54—55
1923	103—107	42	32	123	126—131	36	29	58—59	
1924	108—113	43	33	125	132—141	37	30	60—61	
1925	114—118	44	[6] 1—2	127	142—149	38	31	62	56—57
1926	119—124	45	3—4	1926	150—158	39	32	63—64	58
1927	125—130	46	5—6	1927	159—167	40	33	65	59
1928	131—A 139; B 1	47	7—8	1928	168—176	41	34	66—68	60
1929	A 140—145; B 2—6	48	9—10	1929	177—184	42	35	69—72	61
1930	A 146—151; B 7—10	49	11—12	1930	185—194	43	36	73—76	62
1931	A 152—157; B 11—14	50	13—14	1931	195—202	44	37	77—80	1(63)

Verzeichnis der Abkürzungen für weitere Literatur-Quellen.

(Die hier aufgeführten Journale sind nicht vollständig nach dem Original bearbeitet.)

Abkürzung	Titel
Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.	Abhandlungen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft
Act. chem. Fenn.	Acta Chemica Fennica
Akad. Amsterdam Versl.	Koninkl. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam; Verslag van de gewone vergaderingen der wis- en natuurkundige afdeeling
Am. J. Pharm.	American Journal of Pharmacy
Am. J. Physiol.	American Journal of Physiology
Am. J. Sci.	American Journal of Science
An. Españ.	Anales de la Sociedad Española de Física y Química
Ann. Acad. Sci. Fenn.	Annales Academiae Scientiarum Fennicae
Ann. Chim. applic.	Annali di Chimica applicata
Ann. scient. Jassy	Annales Scientifiques de l'Université de Jassy
Apoth. Ztg.	Apotheker-Zeitung
Arb. Gesundh.-Amt	Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheits-Amte; seit 1919: Arbeiten aus dem Reichsgesundheitsamte
Arch. Anat. Physiol. (anatom. Abtlg.)	Archiv für Anatomie und Physiologie. Anatomische Abteilung
Arch. Farm. sperim.	Archivio di Farmacologia Sperimentale e Scienze Affini
Arch. Hyg.	Archiv für Hygiene
Arch. Sci. phys. nat. Genève	Archives des Sciences Physiques et Naturelles, Genève
Ark. Kem. Min.	Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi
Atti Accad. Torino	Atti della Reale Accademia delle scienze di Torino
Ber. Dtsch. pharm. Ges.	Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft (seit 1924 mit Archiv der Pharmazie vereinigt)
Ber. Heidelberg Akad.	Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften (Math.-nat. Kl.)
Berl. Klin. Wchschr.	Berliner Klinische Wochenschrift
Biochem. J.	Biochemical Journal
Bl. Acad. Belg.	Bulletin de l'Académie Royale de Belgique. Classe des Sciences
Bl. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist.	Bulletin de l'Association des Chimistes de Sucrerie et de Distillerie
Bl. Soc. chim. Belg.	Bulletin de la Société Chimique de Belgique
Bl. Soc. Natural. Moscou	Bulletin de la Société Imp. des naturalistes de Moscou
Boll. chim. farm.	Bolletino chimico farmaceutico
Brennstoffchemie	Brennstoff-Chemie
Bull. Bur. Mines	Bulletin (Dep. of the Interior Bureau of Mines)
C.	Chemisches Zentralblatt
Carnegie Inst. Publ.	Carnegie Institution of Washington, Publications
C. Bakt. Parasitenk.	Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten. Abt. I und II
C. Bioch. Bioph.	Zentralblatt für Biochemie und Biophysik
Chemische Apparatur	Chemische Apparatur
Ch. Rev. Fett- u. Harz-Ind.	Chemische Revue über die Fett- und Harzindustrie
Chem. met. Eng.	Chemical and Metallurgical Engineering
Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette usw.	Chemische Umschau auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse und Harze
Chem. Weekbl.	Chemisch Weekblad
Colleg.	Collegium
C. r. Trav. Lab. Carlsberg	Comptes rendus des Travaux du Laboratoire de Carlsberg

Abkürzung	Titel
Danske Videnskab. Selskab	Kongelige Danske Videnskabernes Selskab, Mathematisk-fysiske Meddelelser
El. Ch. Z.	Elektrochemische Zeitschrift
Färber-Ztg.	Zeitschrift für Färberei, Zeugdruck und den gesamten Farbenverbrauch (seit 1920: Textilberichte)
Farbenztg.	Farben-Zeitung
Finska Kemistsamfundets Medd.	Finska Kemistsamfundets Meddelanden
Fortschr. Ch., Phys., phys. Ch.	Fortschritte der Chemie, Physik und Physikalischen Chemie
Frdl.	FRIEDLÄNDERS Fortschritte der Teerfarbenfabrikation (Berlin)
Ges. Abh. z. Kenntnis der Kohle	Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle
Gildem.-Hoffm.	E. GILDEMEISTER, FR. HOFFMANN, Die ätherischen Öle. 2. Aufl. von E. GILDEMEISTER. 3 Bände. Miltitz bei Leipzig (1910—1916). 3. Aufl. Bd. I u. II von E. GILDEMEISTER. Miltitz (1928—1929)
Giorn. Farm. Chim.	Giornale di Farmacia, di Chimica e di Scienze Affini
Groth, Ch. Kr.	P. GROTH, Chemische Krystallographie. 5 Teile. Leipzig (1906 bis 1919)
J. Franklin Inst.	Journal of the Franklin Institute
J. Gasbel.	Journal für Gasbeleuchtung und verwandte Beleuchtungsarten sowie für Wasserversorgung (seit 1922: Das Gas- und Wasserfach)
J.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie
J. ind. eng. Chem.	Journal of Industrial and Engineering Chemistry
J. Inst. Brewing	Journal of the Institute of Brewing
J. Landw.	Journal für Landwirtschaft
J. Pharmacol. exp. Ther.	Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics
J. Pharm. Chim.	Journal de Pharmacie et de Chimie
J. Physiology	Journal of Physiology
J. Soc. chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry (Chemistry and Industry)
J. Washington Acad.	Journal of the Washington Academy of Sciences
Kali	Kali
Koll. Beih.	Kolloidchemische Beihefte
Mem. and Pr. Manchester Lit. and Phil. Soc.	Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society
Midl. Drug. Pharm. Rev.	Midland Druggist and pharmaceutical Review
Mitt. Lebensmitteluniers. u. Hyg.	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene
Monit. scient.	Moniteur Scientifique
Münch. med. Wchschr.	Münchener Medizinische Wochenschrift
Nachr. landw. Akad. Petrovsko-Rasumovskoje	Nachrichten der landwirtschaftlichen Akademie zu Petrovsko-Rasumovskoje
Naturwiss.	Naturwissenschaften
Öf. Fi.	Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar
Öf. Sv.	Öfversigt af Kongl. (Svenska) Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar
Öst.-ung.Z.Zucker-Ind.	Österreichisch-ungarische Zeitschrift für Zuckerindustrie und Landwirtschaft
Petroleum	Petroleum
Pflügers Arch. Physiol.	Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen und der Tiere (PFLÜGER)
Pharm. J.	Pharmaceutical Journal (London)
Pharm. Post	Pharmazeutische Post
Philippine J. Sci.	Philippine Journal of Science
Phil. Mag.	Philosophical Magazine and Journal of Science

Abkürzung	Titel
Phil. Trans.	Philosophical Transactions of the Royal Society of London
Phys. Rev.	Physical Review
Phys. Z.	Physikalische Zeitschrift
Pr. Cambridge Soc.	Proceedings of the Cambridge Philosophical Society
Pr. chem. Soc.	Proceedings of the Chemical Society (London)
Pr. Imp. Acad. Tokyo	Proceedings of the Imperial Academy, Tokyo
Pr. Roy. Irish Acad.	Proceedings of the Royal Irish Academy
Pr. Roy. Soc.	Proceedings of the Royal Society (London)
Pr. Roy. Soc. Edinburgh	Proceedings of the Royal Society of Edinburgh
Schimmel & Co. Ber.	Berichte von SCHIMMEL & Co.
Schultz, Tab.	G. SCHULTZ, Farbstofftabellen. 6. Aufl. (Berlin 1923); 7. Aufl. (Leipzig 1931)
Schweiz. Wchschr. Chem. Pharm.	Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmacie (seit 1914: Schweizerische Apotheker-Zeitung)
Skand. Arch. Physiol.	Skandinavisches Archiv für Physiologie
Svensk Kemisk Tidskr.	Svensk Kemisk Tidskrift
Therapeut. Monatsh.	Therapeutische Halb-Monatshefte
Trans. New Zealand Inst.	Transactions and Proceedings of the New-Zealand Institute
Z. Dtsch. Öl- u. Fettind.	Zeitschrift der Deutschen Öl- und Fettindustrie
Z. exp. Path. Ther.	Zeitschrift für experimentelle Pathologie und Therapie (seit 1921: Zeitschrift für die gesamte Experimentelle Medizin)
Z. ges. Naturw.	Zeitschrift für die gesamten Naturwissenschaften
Z. ges. Schieß-Sprengstoffwesen	Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen
Z. Nahr.-Genußm.	Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel sowie der Gebrauchsgegenstände
Z. öffentl. Ch.	Zeitschrift für öffentliche Chemie
Z. wiss. Mikr.	Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie und für mikroskopische Technik
Z. wiss. Phot.	Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie
Z. Zuckerind. Böhmen	Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen (jetzt: Zeitschrift für Zuckerindustrie der čechoslowakischen Republik)

Weitere Abkürzungen.

absol.	= absolut
ac.	= alicyclisch
äther.	= ätherisch
AGFA	= Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation
akt.	= aktiv
alkal.	= alkalisch
alkoh.	= alkoholisch
ang.	= angular
Anm.	= Anmerkung
ar.	= aromatisch
asymm.	= asymmetrisch
At.-Gew.	= Atomgewicht
Atm.	= Atmosphäre
B.	= Bildung
BASF	= Badische Anilin- und Sodafabrik
ber.	= berechnet
bezw.	= beziehungsweise
ca.	= circa
D	= Dichte
D_4^{20}	= Dichte bei 20°, bezogen auf Wasser von 4°
Darst.	= Darstellung
Dielektr.-Konst.	= Dielektrizitäts-Konstante
E	= Erstarrungspunkt
Einw.	= Einwirkung
Ergw.	= Ergänzungswerk
F	= Schmelzpunkt
gem.-	= geminus-
Hptw.	= Hauptwerk
inakt.	= inaktiv
K bezw. k	= elektrolytische Dissoziationskonstante
konz.	= konzentriert
korr.	= korrigiert
Kp	= Siedepunkt
Kp_{750}	= Siedepunkt unter 750 mm Druck
lin.	= linear
lin.-ang.	= linear-angular
m-	= meta-
Min.	= Minute
Mol.-Gew.	= Molekulargewicht
Mol.-Refr.	= Molekularrefraktion
ms-	= meso-
n (in Verbindung mit Zahlen)	= Brechungsindex
n (in Verbindung mit Namen)	= normal
o-	= ortho-
opt.-akt.	= optisch-aktiv
p-	= para-
prim.	= primär
Prod.	= Produkt
racem.	= racemisch
S.	= Seite
s.	= siehe
s. a.	= siehe auch
s. o.	= siehe oben
s. u.	= siehe unten
sek.	= sekundär
spezif.	= spezifisch
Spl.	= Supplement
Stde.	= Stunde
stdg.	= stündig
Stdn.	= Stunden
symm.	= symmetrisch
Syst. No.	= System-Nummer
Temp.	= Temperatur
tert.	= tertiär
Tl., Tle., Tln.	= Teil, Teile, Teilen
V.	= Vorkommen
verd.	= verdünnt
vgl. a.	= vergleiche auch
vic.-	= vicinal-
Vol.	= Volumen
wäßr.	= wäßrig
Zers.	= Zersetzung
%	= Prozent
%ig	= prozentig

Übertragung der griechischen Buchstaben in Ziffern.

α	β	γ	δ	ε	ζ	η	ϑ	ι	κ	λ	μ	ν	ξ	ο	π	ρ	σ	τ	υ	φ	χ	ψ	ω
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24

Zusammenstellung der Zeichen für Maßeinheiten.

m, cm, mm	=	Meter, Zentimeter, Millimeter.
m^2, cm^2, mm^2	=	Quadratmeter, Quadratzentimeter, Quadratmillimeter.
m^3, cm^3, mm^3	=	Kubikmeter, Kubikzentimeter, Kubikmillimeter.
t, kg, g, mg	=	Tonne, Kilogramm, Gramm, Milligramm.
Mol	=	Gramm-Molekül (Mol.-Gew. in Gramm).
l	=	Liter.
h	=	Stunde.
min	=	Minute.
sec	=	Sekunde.
grad	=	Grad.
°	=	Celsiusgrad.
° absol.	=	Grad der absoluten Skala.
cal	=	Grammcalorie (kleine Calorie).
kcal	=	Kilogrammcalorie (große Calorie).
Atm.	=	760 mm Hg.
dyn	=	gcm/sec^2.
megadyn	=	10^6 dyn.
bar	=	dyn/cm^2.
megabar	=	10^6 bar.
Å	=	10^{-7} mm.
mμ	=	10^{-6} mm.
μ	=	10^{-3} mm.
Amp.	=	Ampère.
Milliamp.	=	Milliampère.
Amp.-h	=	Ampère-Stunde.
W	=	Watt.
kW	=	Kilowatt.
Wh	=	Wattstunde.
kWh	=	Kilowattstunde.
Coul.	=	Coulomb.
Ω	=	Ohm.
rez. Ohm	=	reziproke Ohm.
V	=	Volt.
Joule	=	Joule.

Erklärung der Hinweise auf das Hauptwerk.

1. Die in *Klammern gesetzten, kursiv gedruckten Zahlen* hinter den Namen von Verbindungen geben die Seite an, auf der die gleiche Verbindung im entsprechenden Bande des Hauptwerkes zu finden ist.

2. Findet man im Text eine *geschweifte Klammer* {...}, so bedeutet dies, daß die an die Klammer sich unmittelbar anschließenden Angaben nur Ergänzungen zu denselben Sätzen des Hauptwerkes sind, die durch die in der Klammer angeführten Stichworte gekennzeichnet sind.

3. In den *Seitenüberschriften* findet man in fetter Kursivschrift diejenigen Seiten des Hauptwerkes angegeben, zu denen die auf der betreffenden Seite des Ergänzungsbandes befindlichen Ergänzungen gehören.

4. *Berichtigungen* zum Hauptwerk sind in Kursivschrift gesetzt.

ZWEITE ABTEILUNG

ISOCYCLISCHE VERBINDUNGEN

(FORTSETZUNG)

IV. Carbonsäuren.
(SCHLUSS.)

H. Oxy-carbonsäuren.

1. Oxy-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_6H_{10}O_3$.

1. ***Cyclopentanol-(1)-carbonsäure-(1)*** $C_6H_{10}O_3 = \frac{H_2C\cdot CH_2}{H_2C\cdot CH_2}>C(OH)\cdot CO_2H$ *(S. 4)*. *B.* Man fügt einige Tropfen konzentrierte wäßrige Kaliumcyanid-Lösung zu einem Gemisch aus 260 g Cyclopentanon und 100 g wasserfreier Blausäure und verseift das entstandene Nitril durch $^1/_2$-stdg. Erwärmen mit 1000 g konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (MEERWEIN, UNKEL, *A.* **376**, 156). Aus 2.6-Dibrom-cyclohexanon-(1) beim Schütteln mit verd. Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur und nachfolgenden Eindampfen (WALLACH, *A.* **414**, 311; vgl. *A.* **437**, 174). — F: 103—104° (W.). — Liefert beim Erwärmen mit Bleidioxyd und verd. Schwefelsäure Cyclopentanon (W.). Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd in Benzol ca. 10% Cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1) (v. AUWERS, KROLLPFEIFFER, *B.* **48**, 1394). Spaltet beim Kochen mit Acetanhydrid kein Wasser ab (v. AU., K.).

Methylester $C_7H_{12}O_3 = HO\cdot C_5H_8\cdot CO_2\cdot CH_3$. Kp_{22}: 87° (MEERWEIN, UNKEL, *A.* **376**, 157); Kp_{16}: 84° (M., U.), 85° (v. AUWERS, KROLLPFEIFFER, *B.* **48**, 1395). $D_4^{17,4}$: 1,1043; n_α^{17}: 1,4545; n_D^{17}: 1,457; n_β^{17}: 1,4624; n_γ^{17}: 1,4671 (v. AU., K.). Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar (M., U.; v. AU., K.). — Gibt mit Methylmagnesiumjodid Dimethyl-[1-oxy-cyclopentyl]-carbinol (M., U., *A.* **376**, 157); reagiert analog mit Äthylmagnesiumbromid und Phenylmagnesiumbromid (M., *A.* **396**, 225); gibt mit Propylmagnesiumbromid ein Gemisch von Propyl-[1-oxy-cyclopentyl]-carbinol und Dipropyl-[1-oxy-cyclopentyl]-carbinol, das bei Behandlung mit konz. Schwefelsäure oder heißer wäßriger Oxalsäurelösung Butyrylcyclopentan, 1-Propyl-1-butyryl-cyclopentan und 1.1-Dipropyl-cyclohexanon-(2) liefert (M., *A.* **419**, 159).

Äthylester $C_8H_{14}O_3 = HO\cdot C_5H_8\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{20}: 99°; $D_4^{16,1}$: 1,0603; n_α^{16}: 1,4490; n_D^{16}: 1,452; n_β^{16}: 1,4569; n_γ^{16}: 1,4617 (v. AUWERS, KROLLPFEIFFER, *B.* **48**, 1395). Ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. — Spaltet beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat auf 150—180° sehr langsam Wasser ab.

1-Benzoyloxy-cyclopentan-carbonsäure-(1)-amid $C_{13}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_5H_8\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 1-Benzoyloxy-cyclopentan-carbonsäure-(1)-nitril durch Behandlung mit verd. Schwefelsäure (ALOY, RABAUT, *Bl.* [4] **23**, 101). — Krystalle. F: 111—112°.

1-Benzoyloxy-cyclopentan-carbonsäure-(1)-nitril $C_{13}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_5H_8\cdot CN$. *B.* Beim Schütteln von Cyclopentanon mit Kaliumcyanid-Lösung und Benzoylchlorid (ALOY, RABAUT, *Bl.* [4] **23**, 99). — Krystalle. F: 52—53°. Löslich in Alkohol und Äther.

2. ***α-Oxy-α-cyclopropyl-propionsäure, α-Cyclopropyl-milchsäure*** $C_6H_{10}O_3 = \frac{H_2C}{H_2C}>CH\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Isopropenylcyclopropan (Ergw. Bd. V, S. 33) mit 2%iger Permanganat-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur

(KISHNER, KLAWIKORDOW, Ж. 43, 598; C. 1911 II, 363). — Tafeln mit 0,5 H_2O (aus Wasser); F: 54—55°. Wasserfreie Nadeln (aus Äther); F: 75,5°. — Gibt mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur 5-Brom-penten-(1)-carbonsäure-(2)(?).

2. Oxy-carbonsäuren $C_7H_{12}O_3$.

1. ***Cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1), 1-Oxy-hexahydrobenzoesäure*** $C_7H_{12}O_3 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C(OH)\cdot CO_2H$ *(S. 4)*. *B.* Zur Bildung des Nitrils aus Cyclohexanon und wasserfreier Blausäure (ULTÉE, *R.* 28, 7, 19) vgl. v. AUWERS, KROLLPFEIFFER, *B.* 48, 1392. Durch Erwärmen von 1-Benzoyloxy-cyclohexan-carbonsäure-(1)-amid mit verd. Natronlauge (ALOY, RABAUT, *C. r.* 156, 1548). Neben überwiegenden Mengen Cyclohexancarbonsäure bei Einw. von alkoh. Kalilauge auf 2-Chlor-cycloheptanon-(1) (FAWORSKI, BOSHOWSKI, Ж. 50, 586; *C.* 1923 III, 1359). — F: 108—109° (v. AU., K.; F., B.), 108° (A., R.). — Gibt bei der Einw. von konz. Schwefelsäure in der Kälte Cyclohexanon und geringe Mengen Cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1) (v. AU., K., *B.* 48, 1396).

Methylester $C_8H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 5)*. Kp_{16}: 96° (MEERWEIN, *A.* 396, 239). — Gibt mit Äthylmagnesiumbromid Äthyl-[1-oxy-cyclohexyl]-carbinol und Diäthyl-[1-oxy-cyclohexyl]-carbinol (M., *A.* 419, 165), mit Phenylmagnesiumbromid [1-Oxy-cyclohexyl]-diphenyl-carbinol (M., *A.* 396, 239).

Äthylester $C_9H_{16}O_3 = HO\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 5)*. *B.* Durch Einw. von alkoh. Salzsäure auf das Nitril, neben geringeren Mengen des Amids (v. AUWERS, KROLLPFEIFFER, *B.* 48, 1392). — Erstarrt zu Prismen, die allmählich in feine Nadeln übergehen. F: 20—22°; Kp_{15}: 99—101°; D_4^{17}: 1,0471; n_α^{17}: 1,4542; n_D^{17}: 1,457; n_β^{17}: 1,4622; n_γ^{17}: 1,4670 (v. AU., K.). — Liefert bei der Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure Cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1) (v. AU., K., *B.* 48, 1396), bei der Einw. von Thionylchlorid in Gegenwart von Pyridin (DARZENS, *C. r.* 152, 1603; vgl. dagegen v. AU., K.) sowie bei der Einw. von Phosphorpentachlorid Cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester (v. AU., K.); Einw. weiterer wasserabspaltender Mittel: v. AU., K., *B.* 48, 1395.

Amid $C_7H_{13}O_2N = HO\cdot C_6H_{10}\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 5)*. *B.* Neben dem Äthylester bei der Einw. von alkoh. Salzsäure auf das Nitril (v. AUWERS, KROLLPFEIFFER, *B.* 48, 1393). — Nadeln (aus Essigester). F: 128—129°. Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Alkohol, Eisessig und heißem Essigester, schwer in Benzol, sehr wenig in Petroläther.

1-Benzoyloxy-cyclohexan-carbonsäure-(1)-amid $C_{14}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_{10}\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von kalter 78%iger Schwefelsäure auf 1-Benzoyloxy-cyclohexan-carbonsäure-(1)-nitril (ALOY, RABAUT, *C. r.* 156, 1548). — F: 118°. — Gibt beim Erwärmen mit verd. Natronlauge Cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1).

Cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1)-nitril, Cyclohexanon-cyanhydrin $C_7H_{11}ON = HO\cdot C_6H_{10}\cdot CN$ *(S. 5)*. Liefert bei Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure 1'-Oxy-1-cyan-dicyclohexyläther (v. AUWERS, KROLLPFEIFFER, *B.* 48, 1397; v. AU., Priv.-Mitt.).

1'-Oxy-1-cyan-dicyclohexyläther $C_{13}H_{21}O_2N = HO\cdot C_6H_{10}\cdot O\cdot C_6H_{10}\cdot CN$ *(S. 5)*. *B.* Durch Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure auf Cyclohexanon-cyanhydrin (v. AUWERS, KROLLPFEIFFER, *B.* 48, 1397; v. AU., Priv.-Mitt.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 196—197°.

1-Benzoyloxy-cyclohexan-carbonsäure-(1)-nitril $C_{14}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_{10}\cdot CN$. *B.* Beim Schütteln von Cyclohexanon mit Kaliumcyanid-Lösung und Benzoylchlorid (ALOY, RABAUT, *C. r.* 156, 1548). — Krystalle. F: 71°.

2. ***Cyclohexanol-(2)-carbonsäure-(1), 2-Oxy-hexahydrobenzoesäure, Hexahydrosalicylsäure*** $C_7H_{12}O_3 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(OH)}{CH_2 \text{———} CH_2}>CH\cdot CO_2H$ *(S. 5)*. *B.* Durch Hydrierung von Salicylsäure in Gegenwart von Platinschwarz in wäßr. Lösung bezw. Suspension (HOUBEN, PFAU, *B.* 49, 2295). Durch Reduktion von Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1) mit Natriumamalgam in Sodalösung unter Durchleiten von Schwefeldioxyd (GARDNER, PERKIN, WATSON, *Soc.* 97, 1765). — Prismen (aus Äther). F: 111° (G., P., W.). — Gibt mit Manganioxydhydrat eine braune Färbung (BÖESEKEN, VERKADE, *C.* 1917 I, 849).

3. ***Cyclopentanol-(1)-essigsäure-(1), 1-Oxy-cyclopentylessigsäure*** $C_7H_{12}O_3 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\cdot CH_2}{H_2C\cdot CH_2}>C(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters mit alkoholischer oder methylalkoholischer Kalilauge (HARDING, HAWORTH, *Soc.* 97, 492; KON, LINSTEAD, *Soc.* 127, 620). — Blättchen (aus Benzol-Petroläther). F: 76° (H., H.), 77° (K., L.). Sehr

leicht löslich in Benzol, Essigester, Chloroform und Alkohol, schwer in Petroläther und Wasser (H., H.). — Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Cyclopentylidenessigsäure (H., H.). — $AgC_7H_{11}O_3$. Nadeln (H., H.).

Äthylester $C_9H_{16}O_3 = HO\cdot C_5H_8\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 6)*. Kp_{20}: 128—130° (HARDING, HAWORTH, *Soc.* **97**, 492). — Gibt beim Erwärmen mit konz. Bromwasserstoffsäure 1-Brom-cyclopentylessigsäureäthylester.

4. ***2-Methyl-cyclopentanol-(1)-carbonsäure-(1)*** $C_7H_{12}O_3$ = $H_2C\cdot CH(CH_3)$ / H_2C——CH_2 $>C(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Neben 1-Methyl-cyclohexandion-(2.3) beim Behandeln von 1.3-Dibrom-1-methyl-cyclohexanon-(2) mit Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur (WALLACH, *A.* **414**, 315; vgl. W., *A.* **437**, 180). Durch Erhitzen von 1-Methyl-cyclohexandion-(2.3) mit 33%iger Kalilauge auf 130—140° (W.). — Krystalle mit $^1/_2 H_2O$ (aus Wasser). F: 74—75°. Wird beim Erwärmen im Vakuum und nachfolgenden Destillieren wasserfrei. — Liefert bei der Destillation mit Bleidioxyd und Schwefelsäure 1-Methyl-cyclopentanon-(2).

5. ***2-Methyl-cyclopentanol-(4)-carbonsäure-(1)*** $C_7H_{12}O_3$ = $H_2C\cdot CH(CH_3)$ / $HO\cdot HC$——CH_2 $>CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 2-Methyl-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(1) mit Natriumamalgam in Natriumbicarbonat-Lösung (HOPE, PERKIN, *Soc.* **99**, 770). — Zäher Sirup. Kp_{14}: 183—185° (unter starker Zersetzung). — Gibt mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbad 4-Brom-2-methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) und geringe Mengen 2-Methyl-cyclopenten-(2)-carbonsäure-(1). Gibt mit Acetylchlorid eine Verbindung vom Kp_{16}: 218—223°.

Äthylester $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot C_5H_7(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{12}: 127—128° (HOPE, PERKIN, *Soc.* **99**, 770).

4-Acetoxy-2-methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{11}H_{18}O_4 = CH_3\cdot C_5H_7(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Methyl-cyclopentanol-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester und Acetylchlorid in der Hitze (HOPE, PERKIN, *Soc.* **99**, 771). — Kp_{100}: 183°.

6. ***3-Methyl-cyclopentanol-(1)-carbonsäure-(1)*** $C_7H_{12}O_3$ = $CH_3\cdot HC\cdot CH_2$ / $H_2C\cdot CH_2$ $>C(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Produkten durch Behandlung von 1-Methyl-cyclohexanon-(4) mit Brom in Eisessig und Umsetzung des entstandenen Bromids mit Kalilauge, zuletzt in der Wärme (WALLACH, *A.* **414**, 322). Aus inakt. 1-Methyl-cyclopentanon-(3) über das Cyanhydrin (W., *A.* **414**, 323). — Nicht rein erhalten. Höchster beobachteter Schmelzpunkt: 99—100,5° [Präparat aus 1-Methyl-cyclohexanon-(4)] bezw. 89° [Präparat aus 1-Methyl-cyclopentanon-(3)]. — Annähernd reine Präparate sind im Vakuum unzersetzt destillierbar; bei der Destillation eines unreinen Präparats entstand eine Säure $C_7H_{10}O_2$. Gibt bei der Oxydation mit Bleidioxyd und Schwefelsäure 1-Methyl-cyclopentanon-(3).

3. Oxy-carbonsäuren $C_8H_{14}O_3$.

1. ***Cyclohexanol-(1)-essigsäure-(1), 1-Oxy-cyclohexylessigsäure*** $C_8H_{14}O_3$ = $H_2C<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 8)*. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Oxydation von 1-Allyl-cyclohexanol-(1) mit verd. wäßr. Kaliumpermanganat-Lösung (SAIZEW, Ж. **44**, 1018; *C.* **1913** I, 23; MAZUREWITSCH, Ж. **46**, 35; *C.* **1914** I, 1999). — $Ca(C_8H_{13}O_3)_2$. Krystalle (S.). — $Ba(C_8H_{13}O_3)_2 + H_2O$ (M.). Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Zn(C_8H_{13}O_3)_2$. Amorph (S.).

Methylester $C_9H_{16}O_3 = HO\cdot C_6H_{10}\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Kp_{16}: 126,8°; D_4^{17}: 1,0728 (AUWERS, ELLINGER, *A.* **387**, 227).

Äthylester $C_{10}H_{18}O_3 = HO\cdot C_6H_{10}\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cyclohexanon und Bromessigsäureäthylester in Gegenwart von Zink in Benzol (AUWERS, ELLINGER, *A.* **387**, 227; vgl. WALLACH, *A.* **343**, 51). — Kp_{22}: 141°; D_4^{20}: 1,0361 (AU., E.). — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat auf 150° [Cyclohexen-(1)-yl]-essigsäureäthylester (AU., E.; vgl. W.).

1-Acetoxy-cyclohexylessigsäure-äthylester $C_{12}H_{20}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_{10}\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cyclohexanol-(1)-essigsäure-(1)-äthylester und Acetanhydrid bei 150° (AUWERS, ELLINGER, *A.* **387**, 228). — Kp_{22}: 151°. D_4^{20}: 1,0580.

2. ***α-Oxy-cyclohexylessigsäure, Cyclohexylglykolsäure, Hexahydromandelsäure*** $C_8H_{14}O_3 = H_2C<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. Die im *Hptw.* *(S. 8)*

unter dieser Formel aufgeführte Verbindung ist als Hexahydromandelsäureamid (s. u.) erkannt worden (GODCHOT, FREZOULS, *C. r.* 180, 1250; WOOD, COMLEY, *Soc.* 125, 2636; vgl. FREUDENBERG, BRAUNS, SIEGEL, *B.* 56, 197).

B. Beim Kochen von Hexahydromandelsäureamid mit 10%/₀iger Kalilauge (GODCHOT, FREZOULS, *C. r.* 180, 1249). Entsteht in Spuren neben α-Isoamylamino-phenylessigsäure bei der Reduktion von α-Amino-phenylessigsäure mit Natrium in siedendem Isoamylalkohol (EINHORN, PFEIFFER, *A.* 310, 224). — Nadeln (aus Wasser, Äther oder Aceton). F: 133° (EI., PF.), 130—131° (G., F.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton; 100 Tle. Wasser von 14° lösen 0,7 Tle. Säure (G., F.). — Entfärbt Kaliumpermanganat und Bromlösung (EI., PF.; FREUDENBERG, Priv.-Mitt.). — $NaC_8H_{13}O_3$ (G., F.). — $AgC_8H_{13}O_3$ (G., F.). — $Ca(C_8H_{13}O_3)_2$. Mikrokrystallinisch (EI., PF.).

Amid $C_8H_{15}O_2N = C_6H_{11}\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. Diese Konstitution kommt der im *Hptw.* *(S. 8)* als Hexahydromandelsäure aufgeführten Verbindung zu (GODCHOT, FREZOULS, *C. r.* 180, 1250; WOOD, COMLEY, *Soc.* 125, 2636; vgl. FREUDENBERG, BRAUNS, SIEGEL, *B.* 56, 197). — *B.* Durch Einw. von kalter konz. Salzsäure auf das Nitril, das bei der Umsetzung von Kaliumcyanid mit der Natriumbisulfit-Verbindung des Hexahydrobenzaldehyds entsteht (GODCHOT, FREZOULS, *C. r.* 180, 1249; vgl. ZELINSKY, *B.* 41, 2677). — Blättchen (aus Äther). F: 155° (G., F.), 166° (Z.)[1]. Unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aceton und siedendem Äther (G., F.); schwer löslich in Äther, leicht in heißem Wasser (Z.).

3. ***2-Methyl-cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1), 1-Oxy-hexahydro-o-toluylsäure*** $C_8H_{14}O_3 = H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\CH_2 —— CH_2\end{matrix}>C(OH)\cdot CO_2H$.

Nitril $C_8H_{13}ON = CH_3\cdot C_6H_9(OH)\cdot CN$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(2) und wasserfreier Blausäure in Gegenwart von etwas Kaliumcyanid-Lösung (v. AUWERS, KROLLPFEIFFER, *B.* 48, 1393). — Gelbliches Öl. — Läßt sich nicht in die zugehörige Säure oder deren Ester überführen.

4. ***2-Oxymethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1), 2¹-Oxy-hexahydro-o-toluylsäure*** $C_8H_{14}O_3 = H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(CH_2\cdot OH)\\CH_2 —— CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$ *(S. 9)*. *B.* Neben Hexahydrophthalid und anderen Verbindungen bei der Reduktion von Phthalsäureanhydrid oder Phthalid mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig und Behandlung der Reaktionsprodukte mit Alkali (WILLSTÄTTER, JAQUET, *B.* 51, 773, 774).

5. ***3-Methyl-cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1), 1-Oxy-hexahydro-m-toluylsäure*** $C_8H_{14}O_3 = H_2C<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\CH_2 —— CH_2\end{matrix}>C(OH)\cdot CO_2H$.

1-Benzoyloxy-3-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-amid $C_{15}H_{19}O_3N = CH_3\cdot C_6H_9(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 1-Benzoyloxy-3-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-nitril durch Einw. von 78%/₀iger Schwefelsäure (ALOY, RABAUT, *C. r.* 156, 1549). — F: 135° bis 136°. — Wird durch verd. Natronlauge zu (nicht näher beschriebener) 3-Methyl-cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1) verseift.

1-Benzoyloxy-3-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-nitril $C_{15}H_{17}O_2N = CH_3\cdot C_6H_9(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Durch Schütteln von 1-Methyl-cyclohexanon-(3) mit Kaliumcyanid-Lösung und Benzoylchlorid (ALOY, RABAUT, *C. r.* 156, 1548). — F: 125—126°. Ziemlich schwer löslich in Äther.

6. ***3-Methyl-cyclohexanol-(2)-carbonsäure-(1), 2-Oxy-hexahydro-m-toluylsäure*** $C_8H_{14}O_3 = H_2C<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH(OH)\\CH_2 —— CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$. Ist wahrscheinlich ein Gemisch von Stereoisomeren. — *B.* Durch Reduktion von 3-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1) mit Natriumamalgam in Sodalösung unter Durchleiten von Schwefeldioxyd (GARDNER, PERKIN, WATSON, *Soc.* 97, 1766). — Sirup.

7. ***3-Methyl-cyclohexanol-(5)-carbonsäure-(1), 5-Oxy-hexahydro-m-toluylsäure*** $C_8H_{14}O_3 = H_2C<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\CH(OH)\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$. trans-Form *(S. 11)*. *B.* Durch Reduktion von 5-Oxy-m-toluylsäure mit Natrium und absol. Alkohol (PERKIN, *Soc.* 97, 2137).

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] geben FREUDENBERG, BRAUNS, SIEGEL (*B.* 56, 198) 156°, WOOD, COMLEY (*Soc.* 125, 2638) 165,2° (korr.) an.

8. ***3-Methyl-cyclohexanol-(6)-carbonsäure-(1), 6-Oxy-hexahydro-m-toluylsäure*** $C_8H_{14}O_3 = H_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH(OH)}{>}CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 3-Methyl-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(1) mit Natriumamalgam in schwach alkal. Lösung bei 50—60° (GARDNER, PERKIN, WATSON, *Soc.* **97**, 1769; LUFF, PERKIN, *Soc.* **97**, 2150). — Krystallkrusten (aus Äther). F: 114°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Äther (G., P., W.). — Liefert beim Erhitzen 1-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(3) (L., P.).

Äthylester $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\cdot C_6H_9(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{17}: 132—134° (GARDNER, PERKIN, WATSON, *Soc.* **97**, 1770).

9. ***4-Methyl-cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1), 1-Oxy-hexahydro-p-toluylsäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}{>}C(OH)\cdot CO_2H$. Bei 80—81° schmelzende Form. *B.* Aus 1-Benzoyloxy-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-amid beim Erwärmen mit verd. Natronlauge (ALOY, RABAUT, *C. r.* **156**, 1549). — F: 80—81°.

1-Benzoyloxy-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-amid $C_{15}H_{19}O_3N = CH_3\cdot C_6H_9(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von 78%iger Schwefelsäure auf 1-Benzoyloxy-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-nitril (ALOY, RABAUT, *C. r.* **156**, 1549). — F: 122°. — Gibt beim Erwärmen mit verd. Natronlauge 4-Methyl-cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1) vom Schmelzpunkt 80—81°.

1-Benzoyloxy-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-nitril $C_{15}H_{17}O_2N = CH_3\cdot C_6H_9(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Durch Schütteln von 1-Methyl-cyclohexanon-(4) mit Kaliumcyanid-Lösung und Benzoylchlorid (ALOY, RABAUT, *C. r.* **156**, 1549). — F: 86°.

10. ***4-Methyl-cyclohexanol-(2)-carbonsäure-(1), 2-Oxy-hexahydro-p-toluylsäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(OH)}{CH_2\text{——}CH_2}{>}CH\cdot CO_2H$.

a) ***Linksdrehende 4-Methyl-cyclohexanol-(2)-carbonsäure-(1)*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot C_6H_9(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von rechtsdrehender 4-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1) [Ausgangsmaterial rechtsdrehendes 1-Methyl-cyclohexanon-(3)] mit Natriumamalgam in Sodalösung unter Durchleiten von CO_2 (GARDNER, PERKIN, WATSON, *Soc.* **97**, 1768; CHOU, PERKIN, *Soc.* **99**, 532) entsteht ein teilweise krystallisiertes Gemisch von Stereoisomeren (CH., P.); durch Krystallisation aus Äther erhält man eine linksdrehende Säure vom Schmelzpunkt 129—130°. Das Gemisch der Stereoisomeren siedet bei 185—190° (22 mm) unter teilweiser Zersetzung (CH., P.). — Erhitzt man die durch Abpressen des Stereoisomeren-Gemisches auf Ton erhaltenen krystallisierten Anteile mit konz. Schwefelsäure auf 85—90°, so erhält man p-Toluylsäure (CH., P.).

Äthylester $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\cdot C_6H_9(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus linksdrehender 4-Methyl-cyclohexanol-(2)-carbonsäure-(1) (Gemisch der Stereoisomeren) und alkoh. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (CHOU, PERKIN, *Soc.* **99**, 532). — Kp_{20}: 135°. D_{20}^{20}: 1,026. n_D: 1,458. $[\alpha]_D$: +5,9° (in Essigester; c = 5,1). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphortrichlorid, Destillieren des Reaktionsproduktes unter 100 mm Druck und Verseifen mit methylalkoholischer Kalilauge rechtsdrehende 4-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1).

b) ***Inaktive 4-Methyl-cyclohexanol-(2)-carbonsäure-(1)*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot C_6H_9(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von inakt. 4-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1) mit Natriumamalgam in Sodalösung unter Durchleiten von CO_2 (GARDNER, PERKIN, WATSON, *Soc.* **97**, 1767). — Prismen (aus Äther). F: 130—131°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser, Benzol und Chloroform.

11. ***2.4-Dimethyl-cyclopentanol-(1)-carbonsäure-(1)*** $C_8H_{14}O_3 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\cdot CH(CH_3)}{CH_3\cdot HC\text{——}CH_2}{>}C(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Neben 1.3-Dimethyl-cyclohexandion-(4.5) beim Schütteln des x.x-Dibrom-1.3-dimethyl-cyclohexanons-(5) vom Schmelzpunkt 60—61° mit verd. Kalilauge (WALLACH, *A.* **414**, 327; vgl. W., *A.* **437**, 185). Durch Erhitzen von 1.3-Dimethyl-cyclohexandion-(4.5) mit 33%iger Kalilauge auf 140° (W.). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 92—93°. — Liefert beim Erwärmen mit Bleidioxyd und Schwefelsäure 1.3-Dimethyl-cyclopentanon-(4).

4. Oxy-carbonsäuren $C_9H_{16}O_3$.

1. ***Cyclohexanol-(1)-[α-propionsäure]-(1), α-[1-Oxy-cyclohexyl]-propionsäure*** $C_9H_{16}O_3 = H_2C<{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}>C(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters mit Kalilauge (WALLACH, *A.* **389**, 189). — Prismen (aus Ligroin). Schmilzt unscharf bei 55° (W.). — Gibt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Wasserstoff-Atmosphäre Äthylidencyclohexan (W.). Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf 170° α-Cyclohexyliden-propionsäure (AUWERS, ELLINGER, *A.* **387**, 230).

Methylester $C_{10}H_{18}O_3 = HO\cdot C_6H_{10}\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Cyclohexanon und α-Brom-propionsäuremethylester in Gegenwart von Zink in Benzol (AUWERS, ELLINGER, *A.* **387**, 228). — Kp_{18}: 132°. D_4^{20}: 1,0537. — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat auf 150° α-[Cyclohexen-(1)-yl]-propionsäuremethylester.

Äthylester $C_{11}H_{20}O_3 = HO\cdot C_6H_{10}\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 13)*. Kp_{16}: 127°; D_4^{20}: 1,0206 (AUWERS, ELLINGER, *A.* **387**, 229).

2. ***1-Methyl-cyclohexanol-(2)-essigsäure-(2), 1-Oxy-2-methyl-cyclohexylessigsäure*** $C_9H_{16}O_3 = H_2C<{CH_2 \text{———} CH_2 \atop CH_2\cdot CH(CH_3)}>C(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 13)*. Gibt beim Erhitzen mit Acetanhydrid 2-Methyl-cyclohexylidenessigsäure (AUWERS, ELLINGER, *A.* **387**, 235).

Äthylester $C_{11}H_{20}O_3 = CH_3\cdot C_6H_9(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(2) und Bromessigsäureäthylester in Gegenwart von Zink in Benzol (AUWERS, ELLINGER, *A.* **387**, 230). — Kp_{18}: 131—136° (AU., E.). — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat (AU., E.) oder mit Phosphorpentoxyd in Benzol (DARZENS, ROST, *C. r.* **153**, 774) 1-Methyl-cyclohexen-(1 oder 2)-essigsäure-(2)-äthylester.

3. ***1-Methyl-cyclohexanol-(3)-essigsäure-(3), 1-Oxy-3-methyl-cyclohexylessigsäure*** $C_9H_{16}O_3 = H_2C<{CH_2 \text{———} CH_2 \atop CH(CH_3)\cdot CH_2}>C(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

a) Präparat aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) *(S. 13)*. *B.* Bei der Oxydation von 1-Methyl-3-allyl-cyclohexanol-(3) (Ergw. Bd. VI, S. 38) mit wäßr. Permanganat-Lösung (SAIZEW, Ж. **43**, 348; *C.* **1911** I, 204). — $Ca(C_9H_{15}O_3)_2$.

b) Präparat aus inakt. 1-Methyl-cyclohexanon-(3). Eine aus inakt.[1]) 1-Methyl-cyclohexanon-(3) über den Äthylester hergestellte 1-Methyl-cyclohexanol-(3)-essigsäure-(3) (dickflüssiges Öl) lieferte beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf 180° 3-Methyl-cyclohexylidenessigsäure und geringe Mengen 1-Methyl-cyclohexen-(2 oder 3)-essigsäure-(3) (AUWERS, ELLINGER, *A.* **387**, 237). Der Äthylester eines wahrscheinlich inakt. Präparats lieferte beim Behandeln mit Phosphorpentoxyd in Benzol und nachfolgenden Verseifen 1-Methyl-cyclohexen-(2 oder 3)-essigsäure-(3) (DARZENS, ROST, *C. r.* **153**, 774).

4. ***2.4-Dimethyl-cyclohexanol-(4)-carbonsäure-(1)*** $C_9H_{16}O_3 = (HO)(CH_3)C<{CH_2\cdot CH(CH_3) \atop CH_2 \text{———} CH_2}>CH\cdot CO_2H$ *(S. 15)*. Eine Säure, in der vielleicht Oxyhexahydroxylylsäure B (F: 113°) vorliegt, entsteht neben anderen Produkten bei der Destillation des Ammoniumsalzes der Sulfocamphylsäure (Syst. No. 1584a) mit 2 Mol Ammoniumchlorid im CO_2-Strom und Destillation des Rückstands mit Wasserdampf (KONDAKOW, SCHINDELMEISER, Ж. **43**, 997; *C.* **1911** II, 1916). — $Ba(C_9H_{15}O_3)_2$. Amorph.

5. ***3.5-Dimethyl-cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1)*** $C_9H_{16}O_3 = H_2C<{CH(CH_3)\cdot CH_2 \atop CH(CH_3)\cdot CH_2}>C(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(5) durch Umsetzen mit wasserfreier Blausäure und Kochen des entstandenen Nitrils mit starker Salzsäure (v. AUWERS, KROLLPFEIFFER, *B.* **48**, 1394). — Blättchen (aus Benzin). F: 124—125°.

6. ***3-Isopropyl-cyclopentanol-(1)-carbonsäure-(1)*** $C_9H_{16}O_3 = {(CH_3)_2CH\cdot HC\cdot CH_2 \atop H_2C\cdot CH_2}>C(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Isopropyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-chlorid durch aufeinanderfolgende Einw. von Brom und Sodalösung (HINTIKKA, *C.* **1914** I, 789). — Blättchen (aus Ligroin). F: 95—96°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Ligroin, löslich in heißem Wasser. — Gibt beim Erwärmen mit Bleidioxyd und 50%iger Essigsäure 1-Isopropyl-cyclopentanon-(3).

---

[1]) v. AUWERS, Priv.-Mitt.

7. *3-[α-Oxy-isopropyl]-cyclopentan-carbonsäure-(1), δ-Oxy-camphenilonsäure* $C_9H_{16}O_3$ = $(CH_3)_2C(OH)\cdot HC\cdot CH_2$ / $H_2C\cdot CH_2$ >CH·CO_2H *(S. 15)*. *B.* {Durch Zersetzung des Camphenozonids ..,. (SEMMLER, *B.* **42**, 249}; HARRIES, PALMÉN, *B.* **43**, 1433). Das Lacton (Syst. No. 2460) entsteht durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3)-anhydrid (KOMPPA, HINTIKKA, *B.* **42**, 898).

8. ***1.2.2-Trimethyl-cyclopentanol-(3)-carbonsäure-(1), Camphonolsäure*** $C_9H_{16}O_3$ = H_2C——CH_2 / $HO\cdot HC\cdot C(CH_3)_2$ >$C(CH_3)\cdot CO_2H$.

a) ***Niedrigerschmelzende 1.2.2-Trimethyl-cyclopentanol-(3)-carbonsäure-(1), cis-Camphonolsäure*** $C_9H_{16}O_3 = (CH_3)_3C_5H_5(OH)\cdot CO_2H$ *(S. 16)*. (OH zu CO_2H in cis-Stellung.) *B.* Neben trans-Camphonolsäure bei der elektrolytischen Reduktion von Camphononsäure in Kaliumcarbonat-Lösung an einer Quecksilberkathode; zur Trennung der beiden Isomeren destilliert man das Reaktionsprodukt unter gewöhnlichem Druck, wobei cis-Camphonolsäure in Camphonololacton übergeht, löst in Äther, trennt trans-Camphonolsäure durch Ausschütteln mit Sodalösung ab und spaltet das Lacton durch Kochen mit Barytwasser (BREDT, *J. pr.* [2] **84**, 793, 795; vgl. *A.* **366**, 1 Anm. 2). Schwieriger erfolgt die Reduktion von Camphononsäure mit Kaliumamalgam (B., *J. pr.* [2] **84**, 797). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 189° (B., *J. pr.* [2] **84**, 796), bei raschem Erhitzen bei 197—198° (B.) bezw. bei 202—203° (NOYES, GORSLINE, POTTER, *Am. Soc.* **34**, 66, 67) unter Abspaltung von Wasser (B.; N., G., P.). $[\alpha]_D^{20}$: +33,4° (in Alkohol; c = 10,4) (B.); $[\alpha]_D^{25}$: +29,2° (in Alkohol; c = 10) (N., G., P.). — Gibt beim Erhitzen für sich (B., *J. pr.* [2] **84**, 794; N., G., P.; N., SKINNER, *Am. Soc.* **39**, 2709) oder beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (B.) Camphonololacton (Syst. No. 2460). Bei der Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz erhält man neben dem Methylester auch den Methyläther (N., SK., *Am. Soc.* **39**, 2710). — $AgC_9H_{15}O_3$ (N., SK.).

Methyläther der cis-Camphonolsäure $C_{10}H_{18}O_3 = (CH_3)_3C_5H_5(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von salpetriger Säure auf Isoaminocamphonansäuremethylester (Syst. No. 1884) (NOYES, SKINNER, *Am. Soc.* **39**, 2701). Neben cis-Camphonolsäure-methylester bei der Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz der cis-Camphonolsäure (N., SK., *Am. Soc.* **39**, 2711). — Prismen (aus Äther + Ligroin). F: 87° (korr.). $[\alpha]_D^{25}$: +72,1° (in Alkohol; c = 4,5). Mit Wasserdampf flüchtig. — Bei der Einw. von Jodwasserstoff in Schwefelkohlenstoff entsteht ein brauner Niederschlag, der beim Erwärmen mit Sodalösung Camphonololacton liefert. — $AgC_{10}H_{17}O_3$.

Isoamyläther der cis-Camphonolsäure $C_{14}H_{26}O_3 = (CH_3)_3C_5H_5(O\cdot C_5H_{11})\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Natrium und siedendem Isoamylalkohol auf Camphononsäure (NOYES, GORSLINE, POTTER, *Am. Soc.* **34**, 64). — Gelbes Öl. Kp_{40}: 222—223°. — $Cu(C_{14}H_{25}O_3)_2$. — $AgC_{14}H_{25}O_3$.

cis-Camphonolsäuremethylester $C_{10}H_{18}O_3 = (CH_3)_3C_5H_5(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Neben dem Methyläther bei der Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz der cis-Camphonolsäure (NOYES, SKINNER, *Am. Soc.* **39**, 2710). Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von salpetriger Säure auf Isoaminocamphonansäuremethylester (Syst. No. 1884) (N., SK., *Am. Soc.* **39**, 2701). — Kp_{16}: 134—135°; Kp_{19}: 130—134°. D_4^{20}: 1,0535; D_4^{25}: 1,0489. $[\alpha]_D^{25,5}$: +32,9° (unverd.); $[\alpha]_D^{25,5}$: +34,0° (in Alkohol; c = 10).

Methyläther des cis-Camphonolsäuremethylesters $C_{11}H_{20}O_3 = (CH_3)_3C_5H_5(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Methyläther der cis-Camphonolsäure durch Behandlung des Silbersalzes mit Methyljodid in Äther (NOYES, SKINNER, *Am. Soc.* **39**, 2702). — Kp_{28-29}: 116° bis 118°. D_4^{20}: 1,0082; D_4^{25}: 1,0041. $[\alpha]_D^{25}$: +64,7° (in Alkohol; c = 9).

b) ***Höherschmelzende 1.2.2-Trimethyl-cyclopentanol-(3)-carbonsäure-(1), trans-Camphonolsäure*** $C_9H_{16}O_3 = (CH_3)_3C_5H_5(OH)\cdot CO_2H$. (OH zu CO_2H in trans-Stellung.) *B.* s. o. bei cis-Camphonolsäure. — Krystalle (aus Wasser). F: 249° bis 250° (BREDT, *J. pr.* [2] **84**, 797). — Liefert bei der Oxydation mit konz. Salpetersäure auf dem Wasserbad linksdrehende Camphoronsäure (Ergw. Bd. II, S. 326) (B., *J. pr.* [2] **84**, 799). Gibt bei der Acetylierung und trocknen Destillation der Acetylierungsprodukte Camphonensäure (Ergw. Bd. IX, S. 32) und Camphonololacton (Syst. No. 2460) (B., *J. pr.* [2] **87**, 11 Anm. 2).

9. ***1.2.3-Trimethyl-cyclopentanol-(2)-carbonsäure-(1)*** $C_9H_{16}O_3$ = H_2C—$C(CH_3)\cdot CO_2H$ / H_2C—$CH\cdot CH_3$ >$C(OH)\cdot CH_3$. *B.* Neben x.x.x-Trimethyl-cyclopentanol-(x)-carbonsäure-(x) (S. 11)

durch Verseifung der bei 112—114° (18 mm) siedenden Oxycarbonsäuremethylester, die bei der Einw. von salpetriger Säure auf Isoaminocamphonansäuremethylester (Syst. No. 1884) entstehen (NOYES, SKINNER, *Am. Soc.* **39**, 2692, 2711). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 100—102°. $[\alpha]_D^{18}$: +35,6° (in Alkohol; c = 7). — Gibt mit Jodwasserstoff in Schwefelkohlenstoff eine gelbe, bei 85—87° schmelzende Verbindung, die beim Schütteln mit Natronlauge rechtsdrehende Laurolensäure liefert. — $AgC_9H_{15}O_3$. — $Ca(C_9H_{15}O_3)_2 + H_2O$. Krystalle.

10. ***1.2.3-Trimethyl-cyclopentanol-(3)-carbonsäure-(1)*** $C_9H_{16}O_3$ = (HO)(CH$_3$)C·CH(CH$_3$)>C(CH$_3$)·CO$_2$H.
H$_2$C——CH$_2$

a) Sterisch dem Campholacton entsprechende Form, Oxydihydrolauronolsäure, Laurololsäure *(S. 16)*. Zur Bezeichnung „Laurololsäure" vgl. BREDT, *J. pr.* [2] **87**, 4. — *B.* Das Lacton (Campholacton, Syst. No. 2460) entsteht in verhältnismäßig guter Ausbeute beim Behandeln von rechtsdrehender Laurolensäure (Ergw. Bd. IX, S. 32) mit Salzsäure (D: 1,1) bei 40—50°; man erhält die freie Säure durch Kochen mit Barytwasser und Ansäuern (NOYES, BURKE, *Am. Soc.* **34**, 182). — F: 143°; $[\alpha]_D^{17}$: +16,0° (in Alkohol; c = 1) (N., BU.).

b) Sterisch dem Isocampholacton entsprechende Form *(S. 16)*. *B.* Das Lacton (Isocampholacton, Syst. No. 2460) entsteht neben der bei 96—97° schmelzenden Form (s. u.) bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf opt.-akt. 1.2-Dimethyl-cyclopentanon-(3)-carbonsäure-(1) (Ausgangsmaterial Isocampholacton) (PORTER, NOYES, *Am. Soc.* **45**, 2370). Das Ammoniumsalz entsteht beim Erwärmen von Isocampholacton mit wäßr. Ammoniak (NOYES, HOMBERGER, *Am. Soc.* **32**, 1665). — $NH_4C_9H_{15}O_3$. Krystalle (aus Alkohol + Ligroin). F: 137° (N., H.). Geht beim Aufbewahren an der Luft oder beim Erhitzen in Isocampholacton über.

c) 1.2.3-Trimethyl-cyclopentanol-(3)-carbonsäure-(1) vom Schmelzpunkt 96—97°. *B.* s. o. unter b) (PORTER, NOYES, *Am. Soc.* **45**, 2370). — F: 96—97°. $[\alpha]_D^{20}$: —37,5° (in Alkohol; c = 3,4).

11. ***1.1.5-Trimethyl-cyclopentanol-(5)-carbonsäure-(2), Oxydihydro-α-campholytsäure*** $C_9H_{16}O_3$ = H$_2$C——CH$_2$
(HO)(CH$_3$)C·C(CH$_3$)$_2$>CH·CO$_2$H.

a) ***Höherschmelzende Oxydihydro-α-campholytsäure*** $C_9H_{16}O_3$ = $(CH_3)_3C_5H_5(OH)\cdot CO_2H$.

α) Rechtsdrehende Form, d-trans-Oxydihydro-α-campholytsäure *(S. 17)*. *B.* Zur Bildung bei der Einw. von salpetriger Säure auf rechtsdrehende Aminodihydro-α-campholytsäure vgl. NOYES, POTTER, *Am. Soc.* **34**, 1073, 1074. Neben linksdrehender α-Campholytsäure und dem Lacton der d-cis-Oxydihydro-α-campholytsäure (d-Campholytolacton, Syst. No. 2460) bei der Einw. von Natriumbicarbonat-Lösung auf rechtsdrehende 5-Jod-1.1.5-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2) (Ergw. Bd. IX, S. 14) (N., P., *Am. Soc.* **34**, 1078). — F: 133,7°. $[\alpha]_D$: +70,1° (in Essigester; c = 8). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: 8×10^{-6}. — Geht bei langsamer Destillation unter vermindertem Druck teilweise in linksdrehende α-Campholytsäure und etwas Campholytolacton über (N., P., *Am. Soc.* **34**, 1074). Wird durch Chromschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert (N., P., *Am. Soc.* **34**, 1076). Liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 100° Isolaurolen, α-Campholytsäure und etwas Campholytolacton (N., P., *Am. Soc.* **34**, 1074). Gibt mit Jodwasserstoff in Schwefelkohlenstoff rechtsdrehende 5-Jod-1.1.5-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2) (N., P., *Am. Soc.* **34**, 1078).

β) Linksdrehende Form, l-trans-Oxydihydro-α-campholytsäure *(S. 17)*. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Natriumnitrit auf das Hydrochlorid der linksdrehenden Isoaminodihydro-α-campholytsäure (Syst. No. 1884) (NOYES, KNIGHT, *Am. Soc.* **32**, 1673; N., NICKELL, *Am. Soc.* **36**, 126). — Krystalle (aus Wasser). F: 132°; $[\alpha]_D$: —70,0° (in Wasser; p = 1,45) (N., K.).

b) ***Niedrigerschmelzende Oxydihydro-α-campholytsäure*** $C_9H_{16}O_3$ = $(CH_3)_3C_5H_5(OH)\cdot CO_2H$.

α) Rechtsdrehende Form, d-cis-Oxydihydro-α-campholytsäure *(S. 17)*. *B.* {Das Lacton (Campholytolacton, Syst. No. 2460) entsteht .... bei der Einw. von salpetriger Säure auf rechtsdrehende Aminodihydro-α-campholytsäure .... (TIEMANN, KERSCHBAUM, *B.* **33**, 2938}; NOYES, POTTER, *Am. Soc.* **34**, 1075). Das Lacton entsteht neben d-trans-Oxydihydro-α-campholytsäure und linksdrehender α-Campholytsäure bei der Einw. von Natriumbicarbonat-Lösung auf rechtsdrehende 5-Jod-1.1.5-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2) (N., P., *Am. Soc.* **34**, 1078). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 118,5°.

$[\alpha]_D$: +50,8° (in Alkohol; c = 8,2). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,6\times10^{-5}$. — Wird durch Chromschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert. Gibt beim Erhitzen für sich auf 225° oder mit Wasser auf 100° d-Campholytolacton. Liefert mit Jodwasserstoff in Schwefelkohlenstoff rechtsdrehende 5-Jod-1.1.5-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2).

β) Linksdrehende Form, l-cis-Oxydihydro-α-campholytsäure. *B.* Neben dem zugehörigen Lacton (l-Campholytolacton, Syst. No. 2460) und rechtsdrehender α-Campholytsäure bei der Einw. von Natriumnitrit auf das Hydrochlorid der linksdrehenden Isoaminodihydro-α-campholytsäure; wird aus dem Lacton durch Erwärmen mit $10^0/_0$iger Natronlauge und Ansäuern erhalten (NOYES, NICKELL, *Am. Soc.* **36**, 125, 126). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 117—118°. $[\alpha]_D$: —53,1° (in Alkohol; c = 3,4).

12. ***1.1-Dimethyl-5-oxymethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2)*** $C_9H_{16}O_3$ = $HO\cdot CH_2\cdot HC\cdot C(CH_3)_2$ / H_2C——CH_2 >$CH\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (Apocampholid, Syst. No. 2460) entsteht bei der Oxydation von d-α-Fenchocamphoron mit Kaliumpersulfat und konz. Schwefelsäure (KOMPPA, *B.* **47**, 935), bei der Einw. von Sodalösung auf 5^1-Brom-1.1.5-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2) (K., *B.* **47**, 936) und bei der Reduktion von Apocamphersäureanhydrid mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 220—230° oder mit Natrium und siedendem Alkohol (K., *B.* **44**, 1539).

13. ***1.1.4-Trimethyl-cyclopentanol-(3)-carbonsäure-(3)*** $C_9H_{16}O_3$ = $(CH_3)_2C$——CH_2 / $H_2C\cdot CH(CH_3)$ >$C(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Neben 1.1.3-Trimethyl-cyclohexandion-(4.5) und anderen Produkten bei der Einw. von Kalilauge auf x.x-Dibrom-1.1.3-trimethyl-cyclohexanon-(5) (WALLACH, *A.* **414**, 329; vgl. W., *A.* **437**, 186). Durch Erhitzen von 1.1.3-Trimethyl-cyclohexandion-(4.5) mit $33^0/_0$iger Kalilauge auf 140° (W.). — Blättchen (aus Wasser). F: 88—89°. Mit Wasserdampf etwas flüchtig. — Liefert beim Erhitzen mit Bleidioxyd und Schwefelsäure 1.1.3-Trimethyl-cyclopentanon-(4). — Ferrisalz. Gelblich. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Ammoniak mit braunroter Farbe.

14. ***x.x.x-Trimethyl-cyclopentanol-(x)-carbonsäure-(x)*** $C_9H_{16}O_3$ = $(CH_3)_3C_5H_5(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Neben 1.2.3-Trimethyl-cyclopentanol-(2)-carbonsäure-(1) durch Verseifung der bei 112—114° (18 mm) siedenden Oxycarbonsäuremethylester, die bei der Einw. von salpetriger Säure auf Isoaminocamphonansäuremethylester (Syst. No. 1884) entstehen (NOYES, SKINNER, *Am. Soc.* **39**, 2712). — Nicht rein erhalten. Ölig. $[\alpha]_D^{25,5}$: +11,5° (in Alkohol; c = 9,8). — Liefert mit Jodwasserstoff in Schwefelkohlenstoff Campholacton (Syst. No. 2460). — $AgC_9H_{15}O_3$.

15. ***Oxycarbonsäure*** $C_9H_{16}O_3 = C_8H_{14}(OH)\cdot CO_2H$ ***von unbekannter Konstitution.*** *B.* Das Lacton einer Oxy-carbonsäure $C_9H_{16}O_3$ entsteht beim Kochen von „π-Norcampholensäure" (Ergw. Bd. IX, S. 33) mit $10^0/_0$iger Schwefelsäure (RIMINI, *C.* **1914** I, 1427; *G.* **44** I, 572).

5. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{18}O_3$.

1. ***Cyclohexanol-(1)-[α-isobuttersäure]-(1), α-[1-Oxy-cyclohexyl]-isobuttersäure*** $C_{10}H_{18}O_3 = H_2C<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{12}H_{22}O_3 = HO\cdot C_6H_{10}\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 18)*. Kp_{14}: 126° (AUWERS, ELLINGER, *A.* **387**, 226).

2. ***1-Methyl-cyclohexanol-(3)-[α-propionsäure]-(3), α-[1-Oxy-3-methyl-cyclohexyl]-propionsäure*** $C_{10}H_{18}O_3 = H_2C<\frac{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CH_2 —— CH_2}>C(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. Optisch aktive Form. *B.* Durch Verseifung des aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) und α-Brom-propionsäureäthylester in Gegenwart von Zink in Benzol entstehenden Äthylesters (vgl. *Hptw.*, *S. 18*) mit methylalkoholischer Kalilauge (HAWORTH, PERKIN, WALLACH, *A.* **379**, 143; *Soc.* **99**, 126). — Krystalle. F: ca. 65°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck in Wasserstoffatmosphäre linksdrehendes 1-Methyl-3-äthyliden-cyclohexan.

3. ***1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(5)-essigsäure-(5), 1-Oxy-3.5-dimethyl-cyclohexylessigsäure*** $C_{10}H_{18}O_3 = H_2C<\frac{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CH(CH_3)\cdot CH_2}>C(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Der

Äthylester entsteht aus 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(5) und Bromessigsäureäthylester in Gegenwart von Zink in Benzol; man verseift durch Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung (v. AUWERS, TREPPMANN, *B.* **48**, 1384, 1386). — Prismen (aus Benzin). F: 97—98°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 3.5-Dimethyl-cyclohexylidenessigsäure.

Äthylester $C_{12}H_{22}O_3 = (CH_3)_2C_6H_8(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. o. — Kp_{18}: 137,5—139°; $D_4^{14,9}$: 0,9895; $n_\alpha^{14,9}$: 1,4544; $n_D^{14,9}$: 1,457; $n_\beta^{14,9}$: 1,4627; $n_\gamma^{14,9}$: 1,4678 (v. AUWERS, TREPPMANN, *B.* **48**, 1384). — Gibt beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat auf 160° 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(4)-essigsäure-(5)-äthylester.

4. ***3-Isopropyl-cyclopentanol-(1)-essigsäure-(1), 1-Oxy-3-isopropyl-cyclopentylessigsäure*** $C_{10}H_{18}O_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot HC\cdot CH_2$ / $H_2C\cdot CH_2$ $>C(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Umsetzung von 1-Isopropyl-cyclopentanon-(3) mit Bromessigsäureäthylester und Zink in Benzol und nachfolgende Verseifung (WALLACH, *A.* **414**, 226). — Ölig. — Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid 3-Isopropyl-cyclopentylidenessigsäure. — $AgC_{10}H_{17}O_3$.

5. ***1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentanol-(2)-carbonsäure-(2),*** 1-Methyl-3-methoäthyl-cyclopentanol-(2)-carbonsäure-(2) $C_{10}H_{18}O_3$ = $H_2C\cdot CH[CH(CH_3)_2]$ / H_2C———$CH(CH_3)$ $>C(OH)\cdot CO_2H$ *(S. 24)*. *B.* Neben Buccocampher und dessen bei 36—38° schmelzendem Stereoisomeren (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 317, 318) bei der Einw. von verd. Kalilauge auf 1.3-Dibrom-p-menthanon-(2) und auf 2.4-Dibrom-p-menthanon-(3) (WALLACH, *A.* **414**, 341, 355). Aus Buccocampher oder dessen bei 36—38° schmelzendem Stereoisomeren beim Erhitzen mit 33%iger Kalilauge auf 130—140° (W., *A.* **414**, 342). — Krystalle (aus Wasser). F: 100—101°. Mit Wasserdampf etwas flüchtig. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung inakt. 1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentanon-(2). — $AgC_{10}H_{17}O_3$. Löslich in Wasser.

6. ***1-Methyl-3-[α-oxy-isopropyl]-cyclopentan-carbonsäure-(2), Dihydrocarvenolsäure, Dihydropulegenolsäure*** $C_{10}H_{18}O_3$ = $CH_3\cdot HC\cdot CH(CO_2H)$ / H_2C——CH_2 $>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$.

a) ***Rechtsdrehende Form*** $C_{10}H_{18}O_3 = (CH_3)_2C(OH)\cdot C_5H_7(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (linksdrehendes Dihydrocarvenolid, Syst. No. 2460) entsteht bei der Reduktion von linksdrehendem Carvenolid (Ausgangsmaterial d-Carvon) oder von Pulegenolid (Ausgangsmaterial Pulegon) mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Methanol (WALLACH, *A.* **381**, 72; **392**, 49, 50); man erhält die freie Säure durch Erhitzen des Lactons mit wäßr. oder amylalkoholischer Kalilauge (W., *A.* **392**, 54; **414**, 241). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 87—88°; höchste beobachtete Drehung $[\alpha]_D^{17}$: +9,4° (in Äther; p = 12,3) (W., *A.* **392**, 55). — Gibt beim Schmelzen mit Kali bei etwa 130° eine Carbonsäure $C_{10}H_{16}O_2$ (s. u.) (W., *A.* **392**, 56). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung unter Eiskühlung entsteht Hydrochlorpulegensäuremethylester (Ergw. Bd. IX, S. 18) (W., *A.* **414**, 241).

Carbonsäure $C_{10}H_{16}O_2 = C_9H_{15}\cdot CO_2H$. *B.* Beim Schmelzen von d-Dihydrocarvenolsäure mit Kali bei etwa 130° (WALLACH, *A.* **392**, 56). — Das Amid schmilzt bei 115° und ist linksdrehend.

b) ***Linksdrehende Form*** $C_{10}H_{18}O_3 = (CH_3)_2C(OH)\cdot C_5H_7(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (rechtsdrehendes Dihydrocarvenolid, Syst. No. 2460) entsteht bei der katalytischen Hydrierung von rechtsdrehendem Carvenolid (Ausgangsmaterial l-Carvon); man erhält die freie Säure durch Erhitzen des Lactons mit Kalilauge (WALLACH, *A.* **392**, 57). — F: 87°. Höchste beobachtete Drehung $[\alpha]_D$: —6,5° (in Lösung).

c) ***Inaktive Form*** $C_{10}H_{18}O_3 = (CH_3)_2C(OH)\cdot C_5H_7(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (inakt. Dihydrocarvenolid, Syst. No. 2460) entsteht bei der Reduktion von inakt. Carvenolid (Ausgangsmaterial dl-Carvon) mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Methanol (WALLACH, *A.* **381**, 70); man erhält die freie Säure durch mehrtägiges Erhitzen des Lactons mit Kalilauge (W., *A.* **392**, 54). — F: 87—88°. — Liefert bei langsamer Destillation unter gewöhnlichem Druck eine flüssige Carbonsäure $C_{10}H_{16}O_2$ und einen Kohlenwasserstoff C_9H_{16} (s. u.).

Kohlenwasserstoff C_9H_{16}. *B.* s. o. — Kp: ca. 135° (WALLACH, *A.* **392**, 55). Liefert ein Nitrosochlorid (Nadeln aus Ligroin; F: 104—105°) und ein Nitrolpiperidid (F: 110—111°).

7. ***1.1.2-Trimethyl-cyclopentanol-(2)-essigsäure-(3), 2-Oxy-2.3.3-trimethyl-cyclopentylessigsäure, Oxydihydro-β-campholensäure*** $C_{10}H_{18}O_3$ = $\begin{matrix}H_2C\text{———}CH_2 \\ (CH_3)_2C\cdot C(CH_3)(OH)\end{matrix}>CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 24)*. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2460) entsteht: beim Kochen von α-Campholenhydroxamsäure (Ergw. Bd. IX, S. 37) mit 10%iger Schwefelsäure (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **43**, 1344; *R. A. L.* [5] **19** I, 533); bei der Einw. von Hydrazinacetat auf das Hydrojodid von β-Amino-campher (Isoaminocampher) in Wasser (FORSTER, HOWARD, *Soc.* **103**, 67); beim Kochen von β-p-Toluolsulfamino-campher mit Wasser (F., H.); aus der Verbindung $C_{11}H_{19}O_2N_3$ vom Schmelzpunkt 162° (s. bei β-Amino-campher, Syst. No. 1873) durch Erwärmen mit verd. Salzsäure oder durch Hydrolyse mit Oxalsäurelösung und Kochen des Reaktionsproduktes (β-Oxy-campher?) mit Wasser (F., H., *Soc.* **103**, 69).

8. ***1.2.2-Trimethyl-3-oxymethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)*** $C_{10}H_{18}O_3$ = $\begin{matrix}HO\cdot CH_2\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C\text{——}CH_2\end{matrix}>C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Lactone von 1.2.2-Trimethyl-3-oxymethyl-cyclopentan-carbonsäuren-(1) (d-α-Campholid und dl-α-Campholid, Syst. No. 2460) entstehen bei der Oxydation von d-Campher (BAEYER, VILLIGER, *B.* **32**, 3630; TAFEL, BUBLITZ, *B.* **38**, 3809; BREDT, *J. pr.* [2] **95**, 73) und von dl-Campher (BR.) mit Kaliumpersulfat und Schwefelsäure. Weitere Bildungsweisen von d-α-Campholid s. bei diesem im *Hptw.*, Syst. No. 2460.

9. ***1.2.2-Trimethyl-1-oxymethyl-cyclopentan-carbonsäure-(3)***, ***„β-Oxy-campholsäure"*** $C_{10}H_{18}O_3$ = $\begin{matrix}H_2C\text{——}CH_2 \\ (HO\cdot CH_2)(CH_3)C\cdot C(CH_3)_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$. Die im *Hptw. (S. 25)* unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist nach BREDT (*J. pr.* [2] **96**, 72) wahrscheinlich eine Trimethylcyclohexanolcarbonsäure. — *B.* Lactone von 1.2.2-Trimethyl-1-oxymethyl-cyclopentan-carbonsäuren-(3) (d-β-Campholid und dl-β-Campholid, Syst. No. 2460) entstehen bei der Reduktion von [d-Camphersäure]-β-methylester mit Natrium und Alkohol (HALLER, BLANC, *C. r.* **141**, 700) sowie bei der elektrolytischen Reduktion von rechtsdrehender und inaktiver 1.2.2-Trimethyl-1-formyl-cyclopentan-carbonsäure-(3) (BREDT, *J. pr.* [2] **95**, 71).

6. 1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(2), p-Menthanol-(3)-carbonsäure-(2)

$C_{11}H_{20}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot HC<\begin{matrix}CH(OH)\cdot CH(CO_2H) \\ CH_2\text{————}CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH_3$.

Rechtsdrehende Form, „d-Isomentholcarbonsäure". *B.* Durch Reduktion von rechtsdrehender p-Menthanon-(3)-carbonsäure-(2) mit Natriumamalgam in sodaalkalischer Lösung (GARDNER, PERKIN, WATSON, *Soc.* **97**, 1771). — Unkrystallisierbarer Sirup. $[\alpha]_D^{15}$: +12° (in Alkohol; c = 2).

7. Oxy-carbonsäuren $C_{12}H_{22}O_3$.

1. ***ε-Oxy-ε-cyclohexyl-n-capronsäure*** $C_{12}H_{22}O_3 = C_6H_{11}\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot [CH_2]_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von ε-Oxo-ε-cyclohexyl-n-capronsäure mit Natrium und Alkohol (WALLACH, *A.* **381**, 110; **389**, 175). Neben ε-Cyclohexyl-δ-amylen-α-carbonsäure bei der Einw. von salpetriger Säure auf ε-Amino-ε-cyclohexyl-n-capronsäure (W., *A.* **389**, 172). — Öl. Geht bei der Destillation unter vermindertem Druck in das Lacton (Syst. No. 2460) über. Gibt beim Kochen mit ca. 40%iger Schwefelsäure ε-Cyclohexyl-δ-amylen-α-carbonsäure. — $AgC_{12}H_{21}O_3$.

2. ***1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexanol-(3)-essigsäure-(3), Menthol-essigsäure-(3)*** $C_{12}H_{22}O_3 = CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot C(OH)(CH_2\cdot CO_2H) \\ CH_2\text{————}CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 27)*. *B.* Präparate von ungewisser sterischer Einheitlichkeit entstehen bei der Oxydation von 3-Allyl-p-menthanol-(3) mit Permanganat bei 0° (RYSHENKO, Ж. **41**, 1697; *C.* **1910** I, 1144; SAIZEW, Ж. **43**, 338; *C.* **1911** II, 203). — $AgC_{12}H_{21}O_3$ (R.; S.). — $Ca(C_{12}H_{21}O_3)_2$ (S.). — $Ba(C_{12}H_{21}O_3)_2$ (S.). — $Zn(C_{12}H_{21}O_3)_2$ (S.).

3. ***1.2.2-Trimethyl-3-[α-oxy-isopropyl]-cyclopentan-carbonsäure-(1)*** $C_{12}H_{22}O_3$ = $\begin{matrix}(CH_3)_2C(OH)\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C\text{——}CH_2\end{matrix}>C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2460) entsteht anscheinend bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf d-Camphersäuredimethylester (SHIBATA, *Soc.* **97**, 1242).

4. ***1.2.2-Trimethyl-1-[α-oxy-isopropyl]-cyclopentan-carbonsäure-(3)*** $C_{12}H_{22}O_3$ = $\begin{matrix}HO_2C\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C\text{——}CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_3 \\ C(CH_3)_2\cdot OH\end{matrix}$. Als zugehöriges Lacton (vgl. Syst. No. 2460)

faßt SHIBATA (*Soc.* 97, 1243) eine Verbindung auf, die KOMPPA (*B.* 41, 1041) durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf d-Camphersäureanhydrid erhielt.

8. Oxy-carbonsäuren $C_{13}H_{24}O_3$.

1. *1-Methyl-5-tert.-butyl-cyclohexanol-(2)-essigsäure-(2)* $C_{13}H_{24}O_3$ = $(CH_3)_3C\cdot HC<\substack{CH_2\cdot CH(CH_3)\\ CH_2 \text{———} CH_2}>C(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{15}H_{28}O_3$ = $(CH_3)_3C\cdot C_6H_8(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Umsetzung von 1-Methyl-3-tert.-butyl-cyclohexanon-(6) mit Chloressigsäureäthylester in Gegenwart von Magnesium in Äther (DARZENS, ROST, *C. r.* 153, 774). — Kp_3: 129—131°. — Gibt bei der Einw. von Phosphorpentoxyd in Benzol 1-Methyl-5-tert.-butyl-cyclohexen-(1 oder 2)-essigsäure-(2)-äthylester.

2. *1.1-Dimethyl-5-[α-oxy-α-äthyl-propyl]-cyclopentan-carbonsäure-(2)* $C_{13}H_{24}O_3$ = $\substack{(C_2H_5)_2C(OH)\cdot HC\cdot C(CH_3)_2\\ H_2C \text{———} CH_2}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (Diäthylapocampholid, Syst. No. 2460) entsteht bei der Oxydation von Diäthylcampholid (Syst. No. 2460) mit Chromsäure (SHIBATA, *Soc.* 97, 1242).

9. 1.2.2-Trimethyl-3-[α-oxy-α-äthyl-propyl]-cyclopentan-carbonsäure-(1) $C_{14}H_{26}O_3$ = $\substack{(C_2H_5)_2C(OH)\cdot HC\cdot C(CH_3)_2\\ H_2C \text{———} CH_2}>C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (Diäthylcampholid, Syst. No. 2460) entsteht bei der Einw. von Äthylmagnesiumjodid auf d-Camphersäuredimethylester (SHIBATA, *Soc.* 97, 1241).

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_3$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{16}O_3$.

1. *1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-ol-(5)-essigsäure-(5)* $C_{10}H_{16}O_3$ = $H_2C<\substack{C(CH_3)\text{==}CH\\ CH(CH_3)\cdot CH_2}>C(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{12}H_{20}O_3$ = $(CH_3)_2C_6H_6(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Umsetzung von 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) mit Bromessigsäureäthylester in Gegenwart von Zink in Benzol (AUWERS, PETERS, *B.* 43, 3103; vgl. WALLACH, *A.* 323, 141). — $Kp_{2,5}$: 110°; siedet unter 4—5 mm Druck bei 123° unter Wasserabspaltung. $D_4^{14,4}$: 1,0126. $n_\alpha^{17,4}$: 1,4686; $n_D^{17,4}$: 1,4713; $n_\beta^{17,4}$: 1,4783; $n_\gamma^{17,4}$: 1,4841. — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat auf 160—170° [3.5-Dimethyl-cyclohexen-(2)-yliden]-essigsäureäthylester.

2. *1-Methyl-3-[α-oxy-isopropyl]-cyclopenten-(2 oder 3)-carbonsäure-(2), Pulegenolsäure* $C_{10}H_{16}O_3$ = $\substack{H_2C \text{———} CH_2\\ CH_3\cdot HC\cdot C(CO_2H)}>C\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$ oder $\substack{H_2C \text{———} CH\\ CH_3\cdot HC\cdot CH(CO_2H)}>C\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$ (*S. 31*). *B.* Aus dem durch Einw. von Kaliumhypobromit-Lösung auf Pulegensäure entstehenden bromhaltigen Lacton bei längerem Kochen mit Natriummethylat-Lösung (WALLACH, *A.* 392, 54). — F: 99—100°. $[\alpha]_D$: −18,4° (in Methanol; p = 21).

3. *1-Methyl-3-[α-oxy-isopropyl]-cyclopenten-(5)-carbonsäure-(2), Carvenolsäure* $C_{10}H_{16}O_3$ = $\substack{HC \text{———} CH_2\\ CH_3\cdot C\cdot CH(CO_2H)}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$ [1]).

---

[1]) Die Konstitution der Carvenolsäure kann noch nicht als völlig geklärt gelten. Die bei der Kalischmelze entstehende Methylcyclopentencarbonsäure (vgl. *Hptw.*, *S. 31*) könnte auch 2-Methyl-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1) gewesen sein, da der Ozon-Abbau in diesem Fall keine eindeutigen Resultate liefert. Auch die Tatsache, daß aus Carvenolid primär eine Oxysäure entsteht, aus der sich Carvenolid regenerieren läßt (WALLACH, OHLIGMACHER, *A.* 305, 252), spricht dafür, daß mindestens eine der oben beschriebenen Carvenolsäuren ihren Ursprung einer Bindungsverschiebung verdankt (Beilstein-Redaktion).

a) Höherschmelzende inaktive Form, dl-α-Carvenolsäure *(S. 31)*. *B.* {Analog der d-Form .... (WALLACH, OHLIGMACHER, *A.* **305**, 253)}, neben einem Isomeren vom Schmelzpunkt 104—105° (W., *A.* **392**, 52). — Gibt bei langsamer Destillation unter gewöhnlichem Druck eine ungesättigte Carbonsäure $C_{10}H_{14}O_2$ (F: 89°) und einen bei 142—147° siedenden Kohlenwasserstoff.

b) Niedrigerschmelzende inaktive Form(?), dl-β-Carvenolsäure(?). *B.* Neben der höherschmelzenden inaktiven Form beim Kochen von inakt. Carvenolid mit überschüssiger Natriummethylat-Lösung (WALLACH, *A.* **392**, 52). — Nadeln. F: 104—105°. Leichter löslich als die höherschmelzende inakt. Form.

4. ***6.6-Dimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanol-(2)-carbonsäure-(2), Nopinsäure*** $C_{10}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 32)*. F: 126—127°; $[\alpha]_D$: —14,5° (in Alkohol; c = 26,6) (TSCHUGAJEW, KIRPITSCHEW, *Bl.* [4] **13**, 798); Rotationsdispersion in Alkohol: TSCH., K.

$$\begin{array}{c} CO_2H \\ H_2C-C(OH)-CH \\ H_2C \\ H_2C-CH\cdot C(CH_3)_2 \end{array}$$

5. ***3.3-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2)-carbonsäure-(1), Camphenolsäure*** $C_{10}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von dl-Camphenonsäure (Syst. No. 1285) mit Natrium und siedendem absolutem Alkohol (ASCHAN, *A.* **410**, 250). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 99—100°. — Natriumsalz. Blättchen. Schwer löslich in Wasser.

$$\begin{array}{c} H_2C\cdot C(CO_2H)\cdot CH\cdot OH \\ CH_2 \\ H_2C\cdot CH-C(CH_3)_2 \end{array}$$

6. ***7.7-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2)-carbonsäure-(1), 2-Oxy-apocamphancarbonsäure*** $C_{10}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. LIPP, *A.* **402**, 344, 354. — *B.* Neben Tricyclensäure beim Kochen des Natriumsalzes der 2-Brom-apocamphancarbonsäure (Ergw. Bd. IX, S. 38) mit Wasser (BREDT, MAY, *Ch. Z.* **34**, 65). Durch Einw. von salpetriger Säure auf „2-Oxy-apocamphanhydroxamsäure" (s. u.) (LIPP, *A.* **402**, 354). — Nadeln (aus Ligroin) (B., M.); scheidet sich aus heißem Ligroin (Kp: 60—70°) zunächst in Dendriten aus, die sich bei längerer Berührung mit der Mutterlauge in rhomboedrische Krystalle umwandeln (L.). F: 237° (B., M.), 240—242° (korr.; Zers.) (L.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (L.). — Gibt bei der trocknen Destillation Tricyclensäure und ein Lacton (F: 137—138°; Kp_{15}: 145—147°) (B., M.); Tricyclensäure entsteht auch beim Kochen von 2-Oxy-apocamphancarbonsäure mit verd. Mineralsäuren (MAY, Dissertation [Aachen 1910], S. 45). Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in sodaalkalischer Lösung Ketopinsäure (Syst. No. 1285) (B., M.).

$$\begin{array}{c} H_2C\cdot C(CO_2H)\cdot CH\cdot OH \\ C(CH_3)_2 \\ H_2C\cdot CH-CH_2 \end{array}$$

2-Acetoxy-7.7-dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(1) $C_{12}H_{18}O_4$ = $(CH_3)_2C_7H_8(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Oxy-apocamphancarbonsäure und Acetylchlorid in der Kälte (MAY, Dissertation [Aachen 1910], S. 42; LIPP, *A.* **402**, 355). — Krystalle (aus Ligroin). F: 121° (M.), 117—118° (L.). Kp_{15}: 182—184° (M.).

7.7-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2)-carbonsäure-(1)-hydroxylamid, „2-Oxy-apocamphanhydroxamsäure" $C_{10}H_{17}O_3N = (CH_3)_2C_7H_8(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ bezw. $(CH_3)_2C_7H_8(OH)\cdot C(OH){:}N\cdot OH$. *B.* Durch Eindampfen der wäßr. Lösung des Schwefelsäureesters (S. 16) unter vermindertem Druck bei ca. 50° (LIPP, *A.* **402**, 352, 353). — Tafeln (aus Essigester). F: 163—164° (korr.; Zers.). Leicht löslich in kaltem Alkohol und warmem Essigester, schwer in Chloroform, Benzol und Wasser, fast unlöslich in Äther und Petroläther. — Gibt in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit 2-Oxy-apocamphancarbonsäure; bei Anwendung von überschüssigem Natriumnitrit entsteht außerdem Ketopinsäure. Liefert beim Kochen mit 37%iger Schwefelsäure Tricyclensäure. Ungereinigte 2-Oxy-apocamphanhydroxamsäure liefert beim Kochen mit Aceton eine Hydroxamsäure $C_{13}H_{21}O_3N$ [Prismen oder Tafeln (aus verd. Alkohol); F: 209—210° (korr.); ziemlich schwer löslich in organischen Lösungsmitteln]. — $KC_{10}H_{16}O_3N$. Nadeln (aus verd. Alkohol).

2-Methoxy-7.7-dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(1)-methylesteroxim, „2-Methoxy-apocamphanhydroximsäuremethylester" $C_{12}H_{21}O_3N = (CH_3)_2C_7H_8(O\cdot CH_3)\cdot C({:}N\cdot OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Bromid-oxim der 2-Brom-7.7-dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(1) (Ergw. Bd. IX, S. 38) bei der Einw. von kalter methylalkoholischer Kalilauge (LIPP, *A.* **402**, 360). — Tafeln (aus Petroläther). F: 102,5—104° (korr.). Unlöslich in wäßr. Alkalien; ist in starker Salzsäure und in kalter 50%iger Schwefelsäure unverändert löslich. Gibt mit Chlorwasserstoff in Äther ein unbeständiges Hydrochlorid. — Liefert bei kurzem Aufkochen mit 50%iger Schwefelsäure Tricyclensäure.

Schwefelsäureester des 7.7-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2)-carbonsäure-(1)-hydroxylamids $C_{10}H_{15}O_5NS$. Hat vermutlich die nebenstehende Konstitution. *B.* Aus inakt. ω-Nitro-camphen (Ergw. Bd. V, S. 85) und konz. Schwefelsäure bei Eiskühlung (LIPP, *A.* **402**, 350). — Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: ca. 127° (Zers.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, fast unlöslich in kaltem Wasser. — Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren unter Bildung von Hydroxylaminsulfat. Gibt beim Erwärmen mit Wasser 7.7-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2)-carbonsäure-(1)-hydroxylamid.

HO·N:C·O·SO₂·O
H₂C—C——CH
| C(CH₃)₂ |
H₂C—CH——CH₂

7.7-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2)-carbonsäure-(1)-amidoxim, „**2-Oxy-apocamphanamidoxim**" $C_{10}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_2C_7H_8(OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Amid-oxim der 2-Brom-7.7-dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(1) (Ergw. Bd. IX, S. 38) beim Kochen mit Wasser (LIPP, *A.* **402**, 358). — Schuppen (aus sehr verd. Alkohol). F: 180—181° (korr.; Zers.). — Bei der Einw. von Natriumnitrit auf das Hydrochlorid entsteht das Nitril der dl-Camphenilsäure (s. u.). — Gibt mit Eisenchlorid eine tiefrote, mit FEHLINGscher Lösung in der Wärme eine rotbraune Färbung. — Hydrochlorid. Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser.

7. ***2.2-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(3)-carbonsäure-(3), Oxycamphenilansäure, Camphenilsäure*** $C_{10}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel.

H₂C·CH·C(CH₃)₂
| CH₂ |
H₂C·CH·C(OH)·CO₂H

a) ***Rechtsdrehende 2.2-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(3)-carbonsäure-(3), d-Camphenilsäure*** $C_{10}H_{16}O_3 = (CH_3)_2C_7H_8(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Oxydation von d-Camphen ($[\alpha]_D$: +59°) mit Kaliumpermanganat in verd. Kalilauge (ASCHAN, *A.* **383**, 46) oder in Gegenwart von Magnesiumsulfat (LANGLOIS, *A. ch.* [9] **12**, 301) bei gewöhnlicher Temperatur. Neben anderen Verbindungen bei der Oxydation von ω-Oxymethyl-camphen mit Permananganat in Sodalösung (L., *A. ch.* [9] **12**, 296). — F: 184° (L.). $[\alpha]_D$: +3,76° (in Lösung) (A.).

b) ***Linksdrehende 2.2-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(3)-carbonsäure-(3), l-Camphenilsäure*** $C_{10}H_{16}O_3 = (CH_3)_2C_7H_8(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Oxydation von l-Camphen ($[\alpha]_D$: —63,7°) mit Permanganat in alkal. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (ASCHAN, *A.* **375**, 352, 360; **383**, 46). — Nadeln oder Blättchen (aus verd. Methanol). F: 185—186°. $[\alpha]_D$: —3,46° (in Lösung). — Chemisches Verhalten s. u. — Natriumsalz. Nadeln (A., *A.* **375**, 360).

c) ***Inaktive 2.2-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(3)-carbonsäure-(3), dl-Camphenilsäure*** $C_{10}H_{16}O_3 = (CH_3)_2C_7H_8(OH)\cdot CO_2H$ *(S. 32)*. *B.* Bei der Oxydation von dl-Camphen mit Permanganat in verd. Kalilauge (ASCHAN, *A.* **383**, 45) oder in wäßr. Aceton (HINTIKKA, *C.* **1914** I, 1573). Beim Erwärmen von Carbocamphenilonon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 324) mit 5%iger Natronlauge auf dem Wasserbad (H., *C.* **1919** I, 840). — Krystalle (aus Ligroin). F: 186° bezw. 176—178° (A., *A.* **383**, 46), 182—183° (H., *C.* **1914** I, 1573), 176—177° (H., *C.* **1919** I, 840).

Linksdrehende Camphenilsäure wird durch Permanganat in alkal. Lösung nur zu einem geringen Teil oxydiert (ASCHAN, *A.* **375**, 360). Linksdrehende (?) Camphenilsäure gibt bei der Kalischmelze Camphencamphersäure (F: 136°) (A., *B.* **47**, 1122). Bei der trocknen Destillation von Bleicamphenilat entsteht Carbocamphenilonon (HINTIKKA, *B.* **47**, 512).

Nitril $C_{10}H_{15}ON = (CH_3)_2C_7H_8(OH)\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf das Hydrochlorid des 7.7-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2)-carbonsäure-(1)-amidoxims (LIPP, *A.* **402**, 359). — Krystalle (aus Petroläther). F: ca. 145° (Zers.) im vorgeheizten Bad. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Camphenilon und Blausäure. Durch Einw. von konz. Salzsäure entsteht ein Isomeres, das bei 165—170° ohne Zersetzung schmilzt und beim Umkrystallisieren aus Ligroin wieder in Camphenilsäurenitril übergeht.

8. ***2.2-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(5)-carbonsäure-(5), Oxy-β-fenchensäure*** $C_{10}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel. Inaktive Form, dl-Oxy-β-fenchensäure. *B.* Durch Oxydation von dl-β-Fenchen mit alkal. Permanganat-Lösung (KOMPPA, ROSCHIER, *C.* **1917** I, 407; **1918** I, 622). — Nadeln. F: 125—126° bezw. 124—125°. — Gibt bei weiterer Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung oder mit Bleidioxyd und Schwefelsäure dl-β-Fenchocamphoron (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 60).

(CH₃)₂C—CH—CH₂
| CH₂ |
H₂C—CH—C(OH)·CO₂H

Acetat $C_{12}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C_7H_8(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. Schuppen (aus Ligroin). F: 117° bis 118,5° (KOMPPA, ROSCHIER, *Ann. Acad. Sci. Fenn.* [A] **10**, No. 15, S. 12).

9. ***7.7-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2)-carbonsäure-(2), Oxy-α-fenchensäure*** $C_{10}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel.

H_2C—CH———C(OH)·CO_2H | $C(CH_3)_2$ | H_2C—CH———CH_2

a) Linksdrehende Form, l-Oxy-α-fenchensäure *(S. 33)*. F: 154—155° (NAMETKIN, SSELIWANOWA, Ж. **49**, 425; *C.* **1923** III, 665; N., *J. pr.* [2] **106**, 33).

b) Inaktive Form, dl-Oxy-α-fenchensäure *(S. 33)*. *B.* Bei der Oxydation von dl-α-Fenchen (Ergw. Bd. V, S. 86) mit alkal. Permanganat-Lösung (KOMPPA, ROSCHIER, *C.* **1917** I, 752). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 139—140°. — Gibt bei der Oxydation mit Natriumhypobromit-Lösung anscheinend zunächst dl-α-Fenchocamphoron, bei längerer Einw. ein Bromfenchocamphoron (?) (F: 50—54°) und eine bromhaltige, bei 147—148° schmelzende Säure.

2. Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_{18}O_3$.

1. ***1.1-Pentamethylen-cyclopentanol-(4)-carbonsäure-(2), [Cyclopentanol-(4)-carbonsäure-(2)]-cyclohexan-spiran-(1.1')*** $C_{11}H_{18}O_3$ = $H_2C<\overset{CH_2\cdot CH_2}{\underset{CH_2\cdot CH_2}{}}>C<\overset{CH(CO_2H)\cdot CH_2}{\underset{CH_2\text{———}CH\cdot OH}{}}$. *B.* Bei der Reduktion des Natriumsalzes der 1.1-Pentamethylen-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(2) mit Natriumamalgam in wäßr. Lösung bei 17° (INGOLD, THORPE, *Soc.* **115**, 373). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 125° bis 127°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, leicht löslich in Wasser. Gibt beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.1) (I., TH., *Soc.* **115**, 376).

Acetat $C_{13}H_{20}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_{16}\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Benzol). F: 157—160° (INGOLD, THORPE, *Soc.* **115**, 374).

2. ***1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(3)-carbonsäure-(2), Camphanol-(3)-carbonsäure-(2), l-Epiborneol-carbonsäure-(2)*** $C_{11}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel. Entspricht konfigurativ dem d-Campher; vgl. BREDT, PERKIN, *Soc.* **103**, 2195; *J. pr.* [2] **89**, 223. — *B.* Ein Gemisch von vier stereoisomeren l-Epiborneol-carbonsäuren-(2) entsteht bei der elektrolytischen Reduktion von l-Epicampher-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1285) in verd. Kaliumcarbonat-Lösung an einer Quecksilberkathode; man trennt die Isomeren durch fraktionierte Krystallisation aus Ligroin und Petroläther, aus dem sich zuerst das Isomere C, dann das als Hauptprodukt auftretende Isomere B, dann das Isomere A und zuletzt das Isomere D ausscheidet (B., P., *Soc.* **103**, 2216; *J. pr.* [2] **89**, 248). — Epiborneolcarbonsäure A: Krystalle (aus Petroläther); F: 125°; $[\alpha]_D$: +2,36° (in Äthylacetat; c = 4,6). Epiborneolcarbonsäure B: F: 145°; $[\alpha]_D$: —4,8° (in Äthylacetat; c = 5,5). Epiborneolcarbonsäure C: Blättchen (aus Toluol); F: 173°; $[\alpha]_D$: +15,2° (in Äthylacetat; c = 1,1). Epiborneolcarbonsäure D: Warzen (aus Petroläther); F: 237° (Zers.); $[\alpha]_D$: +77,9° (in Äthylacetat; c = 0,7); fast unlöslich in heißem Wasser; leicht löslich in Alkohol, Ligroin (Kp: 90—100°) und in siedendem Toluol. — Das Gemisch der Isomeren gibt beim Kochen mit Acetylchlorid und nachfolgenden Destillieren unter 15 mm Druck l-Bornylen-carbonsäure-(2) (Ergw. Bd. IX, S. 50) (B., P., *Soc.* **103**, 2218; *J. pr.* [2] **89**, 249).

$H_2C\cdot C(CH_3)\cdot CH\cdot CO_2H$ | $C(CH_3)_2$ | $H_2C\cdot CH$———$CH\cdot OH$

3. ***Oxycarbonsäure*** $C_{11}H_{18}O_3 = HO\cdot C_{10}H_{16}\cdot CO_2H$ *(S. 36)*. *B.* Neben 2-Jod-camphan-carbonsäure-(3) bei der Einw. von Jodwasserstoff in Eisessig auf d-Bornylen-carbonsäure-(3) (Ergw. Bd. IX, S. 50) und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Sodalösung (BREDT, HILBING, *J. pr.* [2] **84**, 781 Anm.). — F: 171° (korr.).

3. 1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2)-essigsäure-(2), Borneol-essigsäure-(2)

$C_{12}H_{20}O_3$, s. nebenstehende Formel. Sterische Einheitlichkeit fraglich. — *B.* Bei der Oxydation von 2-Allyl-borneol mit 1%iger wäßriger Kaliumpermanganat-Lösung (CHOIN, Ж. **44**, 1850; *C.* **1913** I, 1421). — Amorph. — $NH_4C_{12}H_{19}O_3$. Amorph, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $AgC_{12}H_{19}O_3$. Amorph, lichtempfindlich. — $Ca(C_{12}H_{19}O_3)_2 + 2H_2O$. Amorph, leicht löslich in Wasser.

$H_2C\cdot C(CH_3)\cdot C(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ | $C(CH_3)_2$ | $H_2C\cdot CH$———CH_2

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_3$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{14}O_3$.

1. ***[5-Oxy-3.3-dimethyl-cyclohexen-(5)-yliden]-essigsäure*** $C_{10}H_{14}O_3 = H_2C<\begin{smallmatrix}C(OH)=CH\\C(CH_3)_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>C:CH\cdot CO_2H$. Ist desmotrop mit 5-Oxo-3.3-dimethyl-cyclohexyliden-essigsäure (vgl. Syst. No. 1285).

[5-Äthoxy-3.3-dimethyl-cyclohexen-(5)-yliden]-acetonitril $C_{12}H_{17}ON = (CH_3)_2C_6H_5(O\cdot C_2H_5):CH\cdot CN$. *B.* Aus [5-Äthoxy-3.3-dimethyl-cyclohexen-(5)-yliden]-cyanessigsäure beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter vermindertem Druck (CROSSLEY, GILLING, *Soc.* 97, 531). — Riecht ähnlich wie Blausäure. Kp_{18}: 163°. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5). Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge geringe Mengen 5-Oxo-3.3-dimethyl-cyclohexylidenessigsäureamid(?).

2. ***1.1-Dimethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4)-essigsäure-(4)*** $C_{10}H_{14}O_3 = (CH_3)_2C<\begin{smallmatrix}CH:CH\\CH:CH\end{smallmatrix}>C(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4)-essigsäure-(4) $C_{10}H_{12}O_3Cl_2 = \begin{smallmatrix}CH_3\\CHCl_2\end{smallmatrix}>C<\begin{smallmatrix}CH:CH\\CH:CH\end{smallmatrix}>C(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters (s. u.) mit alkoh. Kalilauge in der Kälte (AUWERS, *B.* 44, 594). — Nadeln (aus Benzol). F: 119°. Ziemlich schwer löslich in Äther, schwer in Benzol, sehr schwer in Ligroin, leicht löslich in den übrigen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich beim Aufbewahren. Gibt beim Erwärmen mit wäßriger oder alkoh. Alkalilauge β-Chlor-α-p-tolyl-acrylsäure. Liefert beim Schütteln mit wasserfreier Ameisensäure [4-Methyl-4-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-yliden]-essigsäure und 1-Methyl-4-[β.β-dichlor-äthyl]-benzol.

Äthylester $C_{12}H_{16}O_3Cl_2 = (CH_3)(CHCl_2)C_6H_4(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) und Bromessigsäureäthylester in Gegenwart von Zink in Benzol (AUWERS, *B.* 44, 593). — Gelbes Öl. — Geht beim Erhitzen auf 100—130° in β.β-Dichlor-α-p-tolyl-propionsäureäthylester über (AU., *B.* 44, 598). Wird durch alkoh. Kalilauge in der Kälte zur zugehörigen Säure verseift; gibt beim Erwärmen mit wäßrigen oder alkoholischen Alkalien β-Chlor-α-p-tolyl-acrylsäure (AU., *B.* 44, 594, 599). Liefert beim Schütteln mit 98%/₀iger Ameisensäure [4-Methyl-4-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-yliden]-essigsäureäthylester (AU., *B.* 44, 594).

3. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexadien-(3.5)-ol-(5)-carbonsäure-(2)*** $C_{10}H_{14}O_3 = HO\cdot C<\begin{smallmatrix}CH:C(CH_3)\\CH\cdot C(CH_3)_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit 1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5)-carbonsäure-(2), Isophoroncarbonsäure (vgl. Syst. No. 1285).

5-Methoxy-1.1.3-trimethyl-cyclohexadien-(3.5)-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{13}H_{20}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf die Natriumverbindung des Isophoroncarbonsäureäthylesters (AUWERS, EISENLOHR, *J. pr.* [2] 84, 11). — Kp_{14}: 150—151°. D_4^{19}: 1,0248. n_α^{19}: 1,4776; n_D^{19}: 1,4818; n_β^{19}: 1,4902; n_γ^{19}: 1,4978.

5-Äthoxy-1.1.3-trimethyl-cyclohexadien-(3.5)-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{14}H_{22}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 37)*. Kp_{19}: 163—166°; D_4^{19}: 1,0109; n_α^{19}: 1,4794; n_D^{19}: 1,4829; n_β^{19}: 1,4915; n_γ^{19}: 1,4992 (AUWERS, EISENLOHR, *J. pr.* [2] 84, 12).

2. Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_{16}O_3$.

1. ***α-[5-Oxy-3.3-dimethyl-cyclohexen-(5)-yliden]-propionsäure*** $C_{11}H_{16}O_3 = H_2C<\begin{smallmatrix}C(OH)=CH\\C(CH_3)_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>C:C(CH_3)\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit α-[5-Oxo-3.3-dimethyl-cyclohexyliden]-propionsäure.

α-[5-Äthoxy-3.3-dimethyl-cyclohexen-(5)-yliden]-propionsäurenitril, 5-Äthoxy-1.1-dimethyl-3-[α-cyan-äthyliden]-cyclohexen-(4) $C_{13}H_{19}ON = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_5(CH_3)_2:C(CH_3)\cdot CN$. *B.* Durch Kondensation von 3-Chlor-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) mit der Natriumverbindung des Methylcyanessigsäureäthylesters und Kochen des Reaktionsproduktes mit alkoh. Schwefelsäure (CROSSLEY, GILLING, *Soc.* 97, 533). — Gelbliches Öl. Kp_{27}: 170—180°. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 1.1-Dimethyl-3-äthyl-cyclohexen-(3)-on-(5).

2. ***1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2)-ol-(2)-carbonsäure-(3), 2-Oxy-bornylen-carbonsäure-(3)*** $C_{11}H_{16}O_3$ (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit 1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2)-carbonsäure-(3), Camphocarbonsäure, Syst. No. 1285.

$$\begin{array}{l} H_2C\cdot C(CH_3)\cdot C\cdot OH \\ \quad | \quad C(CH_3)_2 \quad \| \\ H_2C\cdot CH\text{——}C\cdot CO_2H \end{array}$$

O-Acetyl-enol-camphocarbonsäure-methylester $C_{14}H_{20}O_4 = C_8H_{14}\left<\begin{array}{l}C\cdot O\cdot CO\cdot CH_3\\ \overset{\|}{C}\cdot CO_2\cdot CH_3\end{array}\right.$ *(S. 37).* Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Lösung: LOWRY, DESCH, SOUTHGATE, *Soc.* **97**, 902.

O-Isovaleryl-enol-camphocarbonsäure-äthylester $C_{18}H_{28}O_4 = C_8H_{14}\left<\begin{array}{l}C\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2\\ \overset{\|}{C}\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{array}\right.$ *(S. 38).* Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Lösung: L., D., S., *Soc.* **97**, 902.

O-Benzoyl-enol-camphocarbonsäure-äthylester $C_{20}H_{24}O_4 = C_8H_{14}\left<\begin{array}{l}C\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5\\ \overset{\|}{C}\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{array}\right.$ *(S. 38).* Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Lösung: L., D., S., *Soc.* **97**, 902.

O-Acetyl-enol-camphocarbonsäure-isoamylester $C_{18}H_{28}O_4 = C_8H_{14}\left<\begin{array}{l}C\cdot O\cdot CO\cdot CH_3\\ \overset{\|}{C}\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}\end{array}\right.$ *(S. 38).* Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Lösung: L., D., S., *Soc.* **97**, 902.

3. **1.7.7-Trimethyl-3-[β-carboxy-äthyliden]-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2)** $C_{13}H_{20}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von β-[campheryliden-(3)]-propionsaurem Natrium mit Natriumamalgam (RUPE, BURCKHARDT, *B.* **49**, 2556). — Blättchen (aus Benzin). F: 51—52°. Kp_{12}: 196—198°.

$$\begin{array}{l} H_2C\cdot C(CH_3)\cdot CH\cdot OH \\ \quad | \quad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C\text{—}CH\text{——}C{:}CH\cdot CH_2\cdot CO_2H \end{array}$$

4. **Cyclogallipharsäure** $C_{21}H_{36}O_3 = HO\cdot C_{20}H_{34}\cdot CO_2H$ *(S. 41). V.* Nach FEIST, HAUN (*Ar.* **251**, 495) enthalten chinesische Galläpfel keine Cyclogallipharsäure. — Verlauf der CO_2-Abspaltung zwischen 130° und 250°: KUNZ-KRAUSE, MANICKE, *Ar.* **248**, 701; beim Erhitzen auf Temperaturen oberhalb 250° entstehen cumolartig riechende Kohlenwasserstoffe (K.-K., M., *Ar.* **248**, 707). Liefert bei der Oxydation mit 3,5%igem Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung auf dem Wasserbad bei 12-stdg. Einw. „Cyclomesogallipharsäure" (S. 20), Acrolein und CO_2, bei 60-stdg. Einw. Gallipharsäure (Ergw. Bd. II, S. 168), Buttersäure, Acrolein und CO_2 (K.-K., M., *Ar.* **248**, 400, 404). Bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung entstehen außer Gallipharsäure, Buttersäure, Oxalsäure und Glycerin (K.-K., SCHELLE, *Ar.* **242**, 281; *J. pr.* [2] **69**, 421) Gallipinsäure (Ergw. Bd. II, S. 163), „Polycyclopharsäure" (S. 20) und „Resocyclopharol" (s. u.) (K.-K., M., *Ar.* **248**, 406). Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht ein braunes Harz (K.-K., M., *Ar.* **248**, 399). Cyclogallipharsäure wird durch konz. Schwefelsäure in der Kälte und bei Wasserbadtemperatur (entgegen K.-K., SCH., *Ar.* **242**, 259; *J. pr.* [2] **69**, 389) unverändert gelöst; gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 125—130° „Cyclogallipharsäureketoanhydrid" (s. u.), beim Erhitzen auf 180° „Cyclogallipharol" (s. u.); bei höherer Temperatur erfolgt Zersetzung (K.-K., M., *Ar.* **248**, 697, 707). Gibt bei der Destillation mit Kaliumbisulfat „Cyclogallipharol", Acrolein, ungesättigte Kohlenwasserstoffe und geringe Mengen asymm. m-Xylenol (?) (K.-K., M., *Ar.* **248**, 696).

Verbindung $C_{20}H_{34}O$, **„Cyclogallipharol" bezw. „Cyclogallipharon"** *(S. 41). B.* {Durch rasches Erhitzen .... (KUNZ-KRAUSE, SCHELLE, *Ar.* **242**, 273; *J. pr.* [2] **69**, 409}; K.-K., MANICKE, *Ar.* **248**, 704, 706). Beim Erhitzen von Cyclogallipharsäure mit konz. Schwefelsäure auf 180° (K.-K., M., *Ar.* **248**, 698). Neben anderen Produkten bei der Destillation von Cyclogallipharsäure mit Kaliumbisulfat (K.-K., M., *Ar.* **248**, 696). — Prismen (aus Alkohol). F: 46°.

Verbindung $C_{41}H_{70}O_3$, **„Cyclogallipharsäureketoanhydrid"** *(S. 42). B.* Beim Erhitzen von Cyclogallipharsäure für sich auf 170—175° (KUNZ-KRAUSE, MANICKE, *Ar.* **248**, 706) oder mit konz. Schwefelsäure auf 125—130° (K.-K., M., *Ar.* **248**, 698).

Verbindung $C_{15}H_{24}O_2$, **„Resocyclopharol".** B. Neben anderen Verbindungen bei der Oxydation von Cyclogallipharsäure mit Permanganat in alkal. Lösung (KUNZ-KRAUSE, MANICKE, *Ar.* **248**, 414). — Dunkelrotbraunes, angenehm orangenartig riechendes Harz. Erweicht bei 73°, schmilzt bei 93°. Löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Petroläther und heißem Alkohol. Löslich in Ätzalkalien. — Wird durch Natrium und Alkohol nicht verändert. Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid einen rötlichen Niederschlag. Die Lösung in Chloroform färbt sich beim Schütteln mit konz. Schwefelsäure dunkelrotbraun.

Verbindung $C_{30}H_{60}O_8$, „Polycyclopharsäure". *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Oxydation von Cyclogallipharsäure mit Permanganat in alkal. Lösung (KUNZ-KRAUSE, MANICKE, *Ar.* 248, 410). — Schwach gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 35°; die gelbbraune, orangenartig riechende Schmelze färbt sich bei 250° dunkelrotbraun und zersetzt sich bei 280°. Löslich in Alkohol mit saurer Reaktion; löslich in Alkalien und in Ammoniak. — Die Lösung des Natriumsalzes gibt mit Eisenchlorid einen orangeroten Niederschlag. — $AgC_{30}H_{59}O_8$. Sehr lichtempfindlich.

Verbindung $C_{18}H_{34}O_3$, „Cyclomesogallipharsäure". *B.* Aus Cyclogallipharsäure bei 12-stdg. Einw. von 3,5%igem Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung auf dem Wasserbad (KUNZ-KRAUSE, MANICKE, *Ar.* 248, 400). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Sintert bei 60°, schmilzt bei 76°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. Leicht löslich in verd. Alkalien; die alkoh. Lösung reagiert sauer. — Gibt in alkoh. Lösung mit Ferrichlorid eine blauviolette Färbung.

d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_3$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_7H_6O_3$.

1. *2-Oxy-benzol-carbonsäure-(1), 2-Oxy-benzoesäure, o-Oxy-benzoesäure, Salicylsäure* $C_7H_6O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (*S. 43*). Stellungsbezeichnung in den von „Salicylsäure" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel.

(Formel: Benzolring mit Stellungsziffern 1–6; 1 $\cdot CO_2H$, 2 $\cdot OH$)

Vorkommen und Bildungen aus pflanzlichen Stoffen.

Salicylsäure findet sich in freier Form in den Knollen von Gloriosa superba L. (CLEWER, GREEN, TUTIN, *Soc.* 107, 837). Anscheinend im Rhizom von Iris versicolor (POWER, SALWAY, *Am. J. Pharm.* 83 [1911], 4). Im Rhizom von Cimicifuga racemosa Elliott (FINNEMORE, *C.* 1910 II, 1546). Kommt vermutlich im äther. Öl von Calycanthus floridus vor (MILLER, TAYLOR, ESKEW, *Am. Soc.* 36, 2184). Findet sich im Goldlackblütenöl (aus Cheiranthus Cheiri L.) nach Verseifung (KUMMERT, *Ch. Z.* 35, 667). In freier Form in den Sennesblättern (Cassia angustifolia Vahl) (TUTIN, *Soc.* 103, 2008). In den Blättern und Zweigen von Daviesia latifolia R. Br. (POWER, SALWAY, *Soc.* 105, 770). In den Blüten von Trifolium incarnatum L. (ROGERSON, *Soc.* 97, 1006) und von Trifolium pratense L. (POWER, SALWAY, *Soc.* 97, 234). Anscheinend in den Blättern und Stengeln von Cluytia similis (TUTIN, CLEWER, *Soc.* 101, 2223). In Oenanthe crocata L. (TUTIN, *C.* 1911 II, 1042). In Kürbiskernen (von Cucurbita Pepo L.) (POWER, SALWAY, *Am. Soc.* 32, 352). Im äther. Öl von Solidago nemoralis Ait. (MILLER, ESKEW, *Am. Soc.* 36, 2541). In freier Form in den Blüten von Matricaria Chamomilla L. (POWER, BROWNING, *Soc.* 105, 2283). In einem Wermutöl nach Verseifung (ROARK, *C.* 1911 II, 280).

Chemische und biochemische Bildungen; Darstellung.

B. Salicylsäure entsteht neben 4-Oxy-benzoesäure beim Kochen von Phenol mit Tetrachlorkohlenstoff, 40%iger Kalilauge und Kupferpulver (ZELTNER, LANDAU, D. R. P. 258887; *C.* 1913 I, 1641; *Frdl.* 11, 208). {Über die Zwischenprodukte bei der KOLBEschen Salicylsäure-Synthese vgl. . . . BRUNNER, *A.* 351, 326}; SLUITER, *B.* 45, 59, 3008; TIJMSTRA Bz., *B.* 45, 2837. Entsteht in geringer Menge beim Kochen von Phenol mit $KHCO_3$ bei Gegenwart von Diphenylamin (v. HEMMELMAYR, *M.* 38, 89). Salicylsäure entsteht beim Behandeln von Phenol mit Äthylmagnesiumjodid in Äther und Umsetzen des Reaktionsproduktes mit CO_2 bei 250—270° (ODDO, *G.* 41 I, 271). Bei Einw. von Sonnenlicht und Luft auf eine Lösung von Benzoesäure und Ferrisulfat oder Ferrosulfat in Wasser (NEUBERG, *Bio. Z.* 27, 271; 29, 290; 39, 165; vgl. a. BENRATH, *J. pr.* [2] 96, 192). Beim Erhitzen von 2-chlor-benzoesaurem Natrium mit Calciumhydroxyd und Wasser im Kupferkessel auf 160—170° (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 288116; *C.* 1915 II, 1269; *Frdl.* 12, 159). Aus 2-Brom-benzoesäure oder 2-Jod-benzoesäure beim Erhitzen mit Barytwasser im Autoklaven auf 170° (H. MEYER, BEER, LASCH, *M.* 34, 1669). Bei längerer Einw. von Sonnenlicht und Sauerstoff auf eine wäßr. Lösung von Mandelsäure (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 46, 1559; *R. A. L.* [5] 22 I, 541) sowie auf Cumarin in Gegenwart von Wasser (C., S., *B.* 47, 643; *R. A. L.* [5] 23 I, 117). Beim Kochen von Chromon mit 1n-Natronlauge (SIMONIS, *B.* 50, 781). Aus 2.3-Dimethyl-chromon durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Essigsäure oder Natronlauge (PETSCHEK, SIMONIS, *B.* 46, 2017) oder durch Kochen mit verd. Natronlauge (P., S.; S., LEHMANN, *B.* 47, 694). Durch längere Einw. von konz. Schwefelsäure auf Cumarandion (FRIES, PFAFFENDORF, *B.* 45, 156).

Salicylsäure entsteht durch Disproportionierung von Salicylaldehyd mit Hilfe des SCHARDINGERschen Enzyms (aus Milch) oder durch Oxydation von Salicylaldehyd mit

Sauerstoff oder Methylenblau in Gegenwart von SCHARDINGERschem Enzym (WIELAND, *B.* **47**, 2091; vgl. W., *B.* **46**, 3340; ABELOUS, ALOY, *C. r.* **166**, 130). Entsteht bei Einw. tierischer Gewebsextrakte auf Salicylaldehyd (BATTELLI, STERN, *Bio. Z.* **29**, 130; vgl. ferner SCHMIEDEBERG, *Ar. Pth.* **14**, 294; MEDWEDEW, *C.* **1899** I, 849; **1900** II, 771; DONY, VAN DUUREN, *C.* **1907** II, 1093; vgl. dagegen JAQUET, *Ar. Pth.* **29**, 387; PARNAS, *Bio. Z.* **28**, 282). Salicylsäure findet sich im Harn von Kaninchen nach Verfütterung von Salicylaldehyd (DAKIN, *J. biol. Chem.* **8**, 24).

Zur technischen *Darstellung* vgl. A. HEMPEL, G. COHN in F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. II [Berlin-Wien 1928], S. 235.

Physikalische Eigenschaften von Salicylsäure und Salicylsäure enthaltenden Gemischen.

Existiert in einer instabilen Form, die jedoch sehr schnell in die stabile Form übergeht (MÜLLER, *Ph. Ch.* **86**, 233; vgl. a. SCHAUM, SCHAELING, KLAUSING, *A.* **411**, 193). Brechungsindices der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 411. D: 1,439 (STEINMETZ, *Z. Kr.* **53**, 470).

Kolloidchemisches Verhalten. Adsorption von Salicylsäure aus wäßr. Lösung durch Quecksilber: PATRICK, *Ph. Ch.* **86**, 557; durch kolloidales Aluminiumhydroxyd: GANN, *C.* **1916** II, 50; durch Fasertonerde und Blutkohle: FREUNDLICH, POSER, *C.* **1915** I, 778; durch Wolle: DIETL, *M.* **35**, 790; Adsorption aus Acetonlösung durch Blutkohle: FR., POSNJAK, *Ph. Ch.* **79**, 171.

Mechanische und thermische Eigenschaften. Die gesättigte wäßrige Lösung enthält bei 25° 0,01634 Mol/l (KENDALL, *Pr. Roy. Soc.* [A] **85**, 204), 0,01613 Mol/l (KNOX, RICHARDS, *Soc.* **115**, 515); bei 95° 4,6 g in 100 g Lösung (FLASCHNER, RANKIN, *M.* **31**, 37). Löslichkeit in Wasser zwischen 0° (0,124 g) und 100° (7,5 g in 100 g Lösung): SAVARRO, *Atti Accad. Torino* **48** [1913], 955. Löslichkeit in Salzsäure verschiedener Konzentration bei 25°: KE.; KN., R.; in wäßr. Lösungen von Natriumformiat, Kaliumformiat, Natriumacetat, Natriumchloracetat, Natriumbutyrat und Natriumsuccinat bei 25° bezw. 26,4°: PHILIP, *Soc.* **87**, 992; PH., GARNER, *Soc.* **95**, 1469; in wäßr. Natriumsalicylat-Lösung bei 25°: SIDGWICK, *C.* **1910** I, 1828; in wäßr. Lösungen verschiedener organischer Säuren bei 25°: KE. Löslichkeit in Methanol: SA. Löslichkeit von Salicylsäure bei 25° (Mol/l-Lösung) in Chloroform: 0,157, Tetrachlorkohlenstoff: 0,030, Tetrachloräthan: 0,151, Pentachloräthan: 0,077, Trichloräthylen: 0,110 und Tetrachloräthylen: 0,080 (HERZ, RATHMANN, *Z. El. Ch.* **19**, 888); Löslichkeit in Dichloräthylen und Trichloräthylen: WESTER, *C.* **1915** I, 248; Löslichkeit in Benzol bei 18°: 0,038 Mol/l-Lösung (v. EULER, LÖWENHAMN, *Z. El. Ch.* **22**, 255); Löslichkeit von Salicylsäure bei 25° in Benzol: 0,92, Aceton: 55,5 und Essigester: 38,0 g pro 100 g Lösungsmittel (MARDEN, DOVER, *Am. Soc.* **39**, 6). Löslichkeit in Aceton-Benzol- und Essigester-Benzol-Gemischen bei 25°: M., D. Die Löslichkeit in Benzol und Benzol-Toluol-Gemischen wird durch Benzoesäure erhöht, die Löslichkeit in Benzol wird durch Chloressigsäure und Phenol erhöht (v. EULER, LÖWENHAMN, *Z. El. Ch.* **22**, 200, 254). Zur Löslichkeit in Ricinusöl vgl. ELKAN Erben, D. R. P. 297788; *C.* **1917** II, 513. Verteilung zwischen Wasser und Olivenöl: BÖESEKEN, WATERMAN, *Akad. Amsterdam Versl.* **20** [1911], 565. Zustandsdiagramm des Systems mit Wasser: FLASCHNER, RANKIN, *M.* **31**, 36.

Kryoskopisches Verhalten in absol. Schwefelsäure: ODDO, CASALINO, *G.* **47** II, 210. Ebullioskopisches Verhalten in Wasser: PEDDLE, TURNER, *Soc.* **99**, 689. Thermische Analyse des Systems mit Acetamid (es bildet sich eine Verbindung $C_7H_6O_3 + C_2H_5ON$(?), die mit Acetamid ein Eutektikum bei 52,2° und 52 Gew.-% Acetamid liefert): KREMANN, AUER, *M.* **39**, 448, 468; mit Benzamid s. bei additionellen Verbindungen, S. 24. Thermische Analyse des Systems mit Cineol: BELLUCCI, GRASSI, *G.* **43** II, 727; mit Dimethylpyron: KENDALL, *Am. Soc.* **36**, 1234; mit Antipyrin: KR., HAAS, *M.* **40**, 156, 168. Krystallisationsgeschwindigkeit der Gemische mit Benzophenon: GRINAKOWSKI, Ж. **44**, 795; *C.* **1912** II, 667.

Dichte wäßr. Lösungen bei 25°: KENDALL, *Pr. Roy. Soc.* [A] **85**, 207. Geschwindigkeit der Diffusion in Methanol: THOVERT, *C. r.* **150**, 270; *Ann. Physique* [9] **2**, 418. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen der Salicylsäure und ihres Natriumsalzes: BERCZELLER, CSÁKI, *Bio. Z.* **53**, 245. Grenzflächenspannung an der Grenze zwischen wäßr. Salicylsäure-Lösungen und Quecksilber: PATRICK, *Ph. Ch.* **86**, 552. Über das „Tanzen" von Salicylsäure auf Wasser vgl. GEPPERT, *C.* **1919** I, 684.

Optische und elektrische Eigenschaften. Ultraviolettes Absorptionsspektrum der Salicylsäure, ihres Mononatriumsalzes und ihres Dinatriumsalzes in Wasser: WRIGHT, *Soc.* **103**, 531; **105**, 674. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* **74**, 43; L., *C.* **1919** I, 947; GIBBS, PRATT, *C.* **1913** II, 1045; in alkoh. Natriumäthylat-Lösung: L., v. E.; G., PR. Absorptionsspektrum eines Salicylsäure-Phenol-Gemisches in Alkohol: L. Fluorescenzspektrum in Alkohol, alkoh. Salzsäure und alkoh. Natriumäthylat-Lösung: L., v. E. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: KENDALL, *C.* **1914** I, 842; zwischen 0° und 35°: WHITE, JONES, *Am.* **44**, 189; zwischen 35° und 65°: CLOVER, J., *Am.* **43**, 213;

SPRINGER, J., *Am.* **48**, 434; in absol. Alkohol und in wasserhaltigem Alkohol verschiedener Konzentration bei 25°: GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* **20**, 475; *Ph. Ch.* **91**, 62; in fast wasserfreiem Alkohol bei 18°: HÄGGLUND, *C.* **1911** II, 825; *J. Chim. phys.* **10**, 214; in 80%igem Alkohol bei 18°: H.; EULER, BLOMDAHL, *C.* **1914** I, 1141. {Elektrische Leitfähigkeit in verflüssigtem Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff: ARCHIBALD, *Am. Soc.* **29**, 1421}; *J. Chim. phys.* **11**, 755, 759. Einfluß auf die Potentialdifferenz an der Grenze zwischen o-Kresol bezw. Salicylaldehyd und wäßr. Salzlösungen: BEUTNER, *Z. El. Ch.* **19**, 325, 469; *Am. Soc.* **35**, 348; *Ph. Ch.* **87**, 389.

Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $1{,}06\times10^{-3}$ (WHITE, JONES, *Am.* **44**, 197; KENDALL, *Medd. Nobelinst.* **2** [1913] No. 38, S. 22); in wasserfreiem Alkohol bei 25°: $2{,}1\times10^{-9}$ (GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* **91**, 62; vgl. a. HÄGGLUND, *J. Chim. phys.* **10**, 214; RIMBACH, HORSTERS, *Ph. Ch.* **88**, 282). Dissoziationskonstante in 80%igem Alkohol: EULER, BLOMDAHL, *C.* **1914** I, 1141; vgl. a. EU., AF UGGLAS, *C.* **1909** II, 1187; *Ph. Ch.* **68**, 500; HÄ. Lithiumsalicylat, Magnesiumsalicylat und Wismutsalicylat entwickeln beim Verreiben mit $NaHCO_3$ Kohlendioxyd (ASTRUC, CAMBE, *C.* **1917** I, 498). Alkoholyse von Anilinsalicylat: EU., B.; Alkoholyse der Salze mit Anilin, Dimethylanilin und p-Toluidin durch wasserfreien und verd. Alkohol (mit Hilfe der Leitfähigkeit bestimmt): GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* **22**, 13. — Über Salzbildung mit seltenen Erden, Titan, Zirkon, Thorium, Niob, Tantal, Molybdän und Wolfram vgl. MÜLLER, *Am. Soc.* **33**, 1506. — Salicylsäure färbt mit Eisen gebeizte Wolle unbeständig hellrot (MÖHLAU, *B.* **52**, 1733).

Reaktionsgeschwindigkeiten in Gegenwart von Salicylsäure: FISCHER, BRIEGER, *Ph. Ch.* **80**, 443 (Wasserstoffperoxyd-Zersetzung durch basische Ferrichloride); PANIKER, STIASNY, *Soc.* **99**, 1823 (Zersetzung von Diazoessigester); WATERMAN, *C.* **1918** I, 706 (Zersetzung der Hexosen in alkal. Lösung).

Chemisches Verhalten.

Salicylsäure ist bei 200° unter 70 bis 1200 mm Druck fast vollständig in Phenol und CO_2 dissoziiert (BAUR, ORTHNER, *Ph. Ch.* **91**, 90; ORTHNER, *Ph. Ch.* **93**, 220, 236; CHRISTIANSEN, *Ph. Ch.* **91**, 701). Abspaltung von CO_2 beim Kochen mit Anilin: v. HEMMELMAYR, *M.* **34**, 369. Geschwindigkeit der Oxydation durch Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung bei 25°: HINSHELWOOD, *Soc.* **115**, 1182, 1187. Oxydation durch Sauerstoff in Gegenwart von Enzymen aus Spinatbrei: CIAMICIAN, RAVENNA, *R. A. L.* [5] **27** II, 294; *A. ch.* [9] **12**, 8; vgl. *G.* **50** II, 40. Über Färbungen, die bei Einw. von Luft und Sonnenlicht auf die wäßrige oder schwefelsaure Lösung von Salicylsäure oder auf die wäßr. Lösung von Natriumsalicylat auftreten, vgl. GIBBS, *Am. Soc.* **34**, 1199. Salicylsäure läßt sich in wäßr. Suspension mit Wasserstoff und Platinschwarz zu Hexahydrosalicylsäure hydrieren (HOUBEN, PFAU, *B.* **49**, 2295). {Salicylsäure gibt in sehr verdünnter wäßriger Lösung (1:1000) mit überschüssigem Bromwasser ... „Tribromphenolbrom" ... (BENEDIKT, *A.* **199**, 129, 135)}; diese Reaktion verläuft fast quantitativ (AUTENRIETH, BEUTTEL, *Ar.* **248**, 120). {Läßt man auf Salicylsäure Jod in Gegenwart von Alkali einwirken ... BOUGAULT, *C. r.* **146**, 1403)}; die als 3.5.3'.5'-Tetrajod-diphenochinon-(4.4') angesehene Verbindung besitzt nicht diese Konstitution (WOOLLETT, *Am. Soc.* **38**, 2475), sondern ist ein hochmolekulares Polymerisationsprodukt der Zusammensetzung $(C_6H_2OI_2)_x$, dem keine bestimmte Konstitution zugeschrieben werden kann (HUNTER, WOOLLETT, *Am. Soc.* **43**, 135). Bei Einw. von Jod auf eine Lösung von Salicylsäure in Ammoniak entsteht x-Jod-salicylsäure neben einem rötlichen, in Eisessig unlöslichen Produkt (DATTA, PROSAD, *Am. Soc.* **39**, 447). Salicylsäure liefert beim Behandeln mit überschüssiger Chlorsulfonsäure zuerst bei 30°, dann bei 40°, 2-Oxy-benzoesäure-sulfonsäure-(5)-chlorid (BAYER & Co., D. R. P. 264786; *C.* **1913** II, 1350; *Frdl.* **11**, 214). Salicylsäurechlorid entsteht bei allmählichem Zusatz von Salicylsäure zu einer Lösung von Thionylchlorid in siedendem Benzol (WOLFFENSTEIN, D. R. P. 284161; *C.* **1915** I, 1290; *Frdl.* **12**, 667) oder von salicylsaurem Natrium zu unverdünntem oder in Benzol gelöstem Thionylchlorid in der Kälte (KOPETSCHNI, KARCZAG, D. R. P. 262883; *C.* **1913** II, 728; *Frdl.* **11**, 211; *B.* **47**, 236; vgl. a. KA., *Bio. Z.* **56**, 118) oder zu einer Lösung von Phosgen in Toluol bei Zimmertemperatur (KO., KA., D. R. P. 266351; *C.* **1913** II, 1715; *Frdl.* **11**, 213). Einwirkung von Selendioxyd in konz. Schwefelsäure auf Salicylsäure: Höchster Farbw., D. R. P. 299510; *C.* **1917** II, 509; *Frdl.* **13**, 940. Salicylsaures Ammonium gibt beim Erhitzen mit der halben Gewichtsmenge Phosphorpentoxyd auf 225—230° Salol, Salicylamid, Disalicylamid und 2.4.6-Tris-[2-oxy-phenyl]-1.3.5-triazin (Syst. No. 3868) (COUSIN, VOLMAR, *C. r.* **158**, 950; *Bl.* [4] **15**, 415). Verhalten von Natriumsalicylat beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 250° und 290°: SLUITER, *B.* **45**, 3010; vgl. dagegen TIJMSTRA Bz., *B.* **38**, 1380; **45**, 2838. Geschwindigkeit des Zerfalls von Natriumsalicylat bei 220—230°: BAUR, ORTHNER, *Ph. Ch.* **91**, 96. Über eine aus Salicylsäure, Borsäure, Ameisensäure und Alkali entstehende Verbindung vgl. WEITZ, D. R. P. 262328; *C.* **1913** II, 554.

Salicylsäure gibt beim Kochen mit 1 Mol Tetrachlorkohlenstoff und 5 Mol 40%iger Natronlauge in Gegenwart einer geringen Menge Kupferpulver 4-Oxy-isophthalsäure und etwas 2-Oxy-isophthalsäure (ZELTNER, LANDAU, D. R. P. 258887; *C.* **1913** I, 1641; *Frdl.* **11**,

208). Beim Überleiten mit Methanol über ThO_2 bei 350—400° erhält man hauptsächlich Anisol und CO_2, daneben in geringerer Menge Methyläthersalicylsäure (MAILHE, *Ch. Z.* 35, 508). Geschwindigkeit der Reaktion mit Methanol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 15°: SUDBOROUGH, TURNER, *Soc.* 101, 238. Salicylsäure gibt mit Borsäuretrimethylester in der Kälte Bortrisalicylat, bei längerem Kochen Salicylsäuremethylester (COHN, *P. C. H.* 52, 482). Zur Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Schwefelsäure vgl. SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* 152, 1856; *A. ch.* [9] 18, 169. Überführung von Salicylsäure in einen Gerbstoff durch Einw. von Formaldehyd und konz. Schwefelsäure: Deutsch-Koloniale Gerb- u. Farbstoff-Ges. m. b. H., D. R. P. 293866; *C.* 1916 II, 620; *Frdl.* 12, 597. Beim Erwärmen von Salicylsäure mit Chloressigsäure und Natronlauge auf 80—90° erhält man Salicylsäure-O-essigsäure (R. MEYER, DUCZMAL, *B.* 46, 3370). Bei Einw. von Benzoylchlorid auf Salicylsäure in Äther in Gegenwart von Pyridin oder bei Einw. auf Natriumsalicylat entsteht Benzoylsalicylsäure; analog verläuft die Reaktion mit anderen Säurechloriden (EINHORN, ROTHLAUF, SEUFFERT, *B.* 44, 3310). Bei der Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf Salicylsäure bezw. Natriumsalicylat erhält man je nach den Bedingungen Carbäthoxysalicylsäure, Carbäthoxysalicoyl-salicylsäure oder beide Verbindungen nebeneinander (EINHORN, *B.* 44, 435; vgl. a. KNOLL & Co., D. R. P. 117267; *C.* 1901 I, 347; F. HOFMANN bei E. FISCHER, *B.* 42, 216, 218). Bei Einw. von Äthylkohlensäure-acetylsalicylsäure-anhydrid oder von Acetylsalicylsäureanhydrid auf Salicylsäure in Dimethylanilin oder auf Natriumsalicylat in Aceton erhält man Acetyl-salicoyl-salicylsäure (EI., *B.* 44, 439; D. R. P. 234217; *C.* 1911 I, 1568; *Frdl.* 10, 1118). Salicylsäure liefert beim Behandeln mit Äthylkohlensäure-carbäthoxysalicylsäure-anhydrid in Dimethylanilin Carbäthoxysalicoyl-salicylsäure (S. 41) (EI., *B.* 44, 437).

Biochemisches Verhalten.

Zur Überführung von Salicylsäure in Salicylursäure im menschlichen Organismus vgl. a. BALDONI, *C.* 1915 I, 324; die Annahme von HANZLIK (*C.* 1919 III, 1027), daß es sich bei der aus dem Harn isolierten Säure nicht um Salicylursäure, sondern um unreine Salicylsäure handele, konnte nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] von DRZIMAL (*R.* 43, 600) und HOLMES (*J. Pharmacol. exp. Ther.* 26 [1926], 297) widerlegt werden. Im Harn von Hunden, denen Salicylsäure verabreicht worden war, konnte ANGELICO (*C.* 1922 III, 526; vgl. a. BALDONI, *C.* 1914 I, 2066) nur 2.5-Dioxy-benzoesäure auffinden, die auch NEUBERG (*Berl. klin. Wchschr.* 48 [1911], 799) nach Verabreichung von Acetylsalicylsäure aus Hundeharn isoliert hatte. Über das Verhalten von Salicylsäure im Organismus vgl. ferner H. GESSNIUS in E. ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden Abt. IV, Teil 5, 1. Hälfte [Berlin-Wien 1931], S. 965. — Physiologische Wirkung der Salicylsäure bezw. ihres Natriumsalzes: HAROLD, NIERENSTEIN, ROAF, *C.* 1911 I, 580; FRIDERICHSEN, *Ar. Pth.* 80, 235; KLOCMAN, *H.* 80, 24; SCOTT, THOBURN, HANZLIK, *C.* 1919 III, 928; H., SC., TH., *C.* 1919 III, 929; P. J. HANZLIK, Actions and uses of the salicylates and cinchophen in medicine [London u. Baltimore 1927]; vgl. a. A. ELLINGER in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 985. Giftigkeit von Salicylsäure und Salicylaten für Menschen und Tiere: HANZL. — Bactericide Wirkung: FRIEDENTHAL, *Bio. Z.* 94, 64; vgl. a. ELLINGER, loc. cit. S. 983. Gärungshemmende Wirkung: v. D. HEIDE, JAKOB, *C.* 1910 I, 1190. — Giftwirkung auf die Keimung von Samen: SIGMUND, *Bio. Z.* 62, 356; TRAUBE, ROSENSTEIN, *Bio. Z.* 95, 94.

Analytisches.

Nachweis. {Zur Empfindlichkeit der Farbreaktion mit $FeCl_3$ vgl. ... FERREIRA DA SILVA, *Bl.* [3] 25, 728}; SHERMAN, GROSS, *C.* 1911 II, 1487; MELZER, *C.* 1912 I, 287; LINKE, *C.* 1912 I, 444. Über Beeinträchtigung bezw. Verhinderung der Reaktion mit $FeCl_3$ vgl. a. M.; LANGKOPF, *C.* 1912 I, 444; v. BRUCHHAUSEN, *C.* 1912 I, 445; TSAKALOTOS, HORSCH, *Bl.* [4] 15, 744. Nach JORISSEN (vgl. KLETT, *P. C. H.* 41, 452; *C.* 1900 II, 545) versetzt man 10 cm^3 der zu untersuchenden Lösung mit 4 Tropfen einer 10%igen Kalium- oder Natriumnitritlösung, 4 Tropfen Essigsäure und 1 Tropfen 10%iger Kupfersulfatlösung und erhitzt zum Sieden; bei Gegenwart von Salicylsäure entsteht eine blutrote Färbung (vgl. ferner SH., GR.; BARRAL, *Bl.* [4] 11, 418). Mit Natriumnitrit und Schwefelsäure erhält man eine orangegelbe, bald tiefrot werdende Lösung (BA.). Salicylsäure liefert beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniumpersulfat-Lösung eine gelbe Lösung, aus der sich ein schwarzbrauner Niederschlag abscheidet (BA.). Beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Vanadinsäure (MANDELINS Reagens) entsteht eine indigoblaue Lösung (BA.). Salicylsäure gibt mit Formaldehyd-Schwefelsäure eine rosafarbene Lösung (MC CRAE, *C.* 1912 I, 95). Salicylsäure gibt mit einem Gemisch aus 0,4 cm^3 Methylglyoxal-Lösung, 1—2 Tropfen 4%iger Kaliumbromid-Lösung und 2 cm^3 konz. Schwefelsäure eine rotviolette Färbung; zur Darstellung der Methylglyoxal-Lösung schüttelt man eine Lösung von 1 cm^3 Glycerin in 120 cm^3 Wasser mit 0,6 cm^3 Brom, erhitzt 20 Minuten im siedenden Wasserbad, dann auf freier Flamme, bis das Volumen 100 cm^3 beträgt, versetzt nach dem Erkalten mit 20 cm^3 konz. Schwefelsäure und destilliert 50 cm^3 ab;

das Destillat dient als Reagens (DENIGÈS, *Répert. de Pharm.* **1911**, No. 11, zitiert nach *Pharm. Ztg.* **56** [1911], 982; vgl. a. *Fr.* **50**, 188). Über weitere Farben-Reaktionen vgl. REICHARD, *P. C. H.* **51**, 743. Zur Extraktion von Salicylsäure aus wäßr. Flüssigkeiten ist im allgemeinen Äther oder Chloroform benutzt worden; Extraktion mit α.β-Dichlor-äthylen: STOECKLIN, *C.* **1912** II, 550; VAN RAALTE, *C.* **1918** I, 466; STEENBERGEN, *C.* **1918** I, 239; Extraktion mit Benzol: VAN DER LAAN, TIJDENS, *Chem. Weekbl.* 7 [1910], 613. Zum Nachweis der Salicylsäure vgl. auch L. ROSENTHALER, Der Nachweis organischer Verbindungen, 2. Aufl. [Stuttgart 1923], S. 366. — Mikrochemischer Nachweis: TUNMANN, *C.* **1917** II, 137. — Nachweis durch Überführung in den p-Nitro-benzylester (F: 96,5°) (S. 38): LYMAN, REID, *Am. Soc.* **39**, 704.

S. 57, Z. 29 v. u. statt „Natriumnitratlösung" lies „Natriumnitritlösung".

Nachweis von Salicylsäure neben Dioxybenzolen, Trioxybenzolen, Vanillin, Gallussäure und Tannin: SANCHEZ, *Bl.* [4] **9**, 1058. Nachweis neben Acetylsalicylsäure: MELZER, *C.* **1912** I, 287; LINKE, *C.* **1912** I, 444. Nachweis neben 5-Sulfo-salicylsäure: BARRAL, *Bl.* [4] **11**, 448. Nachweis und Bestimmung von Salicylsäure in Arzneimitteln: J. POLLAK in E. ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden Abt. IV, Teil 7 C [Berlin-Wien 1929], S. 522, 588, 608, 663, 789; vgl. ferner KILMER, *C.* **1910** I, 1814; II, 419; LINKE, *C.* **1912** I, 444; DAHM, *C.* **1919** IV, 167; TSAKALOTOS, HORSCH, *Bl.* [4] **15**, 744. — Nachweis im Wein: v. D. HEYDE, JAKOB, *C.* **1910** I, 1189; H. RÖTTGER, Lehrbuch der Nahrungsmittelchemie, 5. Aufl. [Leipzig 1926], S. 1379. Nachweis im Bier: RÖTTGER, l. c., S. 1258; vgl. a. SHERMAN, *C.* **1910** II, 43. Nachweis im Essig: RÖTTGER, l. c., S. 1170. Nachweis in Speisefetten: VOLLHASE, *Ch. Z.* **37**, 312; RÖTTGER, l. c., S. 554. Nachweis in Milch: PHILIPPE, *C.* **1912** I, 288; RÖTTGER, l. c., S. 369. Nachweis in Fleischwaren: RÖTTGER, l. c., S. 188. Nachweis in Nahrungsmitteln neben Maltol: SHERMAN, *C.* **1910** II, 43.

Prüfung von Salicylsäure auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 29.

Quantitative Bestimmung. Gravimetrische Bestimmung als 2.4.6.6-Tetrabrom-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) (Tribromphenolbrom): AUTENRIETH, BEUTTEL, *Ar.* **248**, 120. {Man behandelt die Salicylsäure mit einem Überschuß einer Bromlösung ... SEIDELL, *Am. Soc.* **31**, 1169}; vgl. a. STEENBERGEN, *C.* **1918** I, 239). {Bestimmung ... durch Überführung in Dibromsalicylsäure ... (SEIDELL, *Am. Soc.* **31**, 1174}; S., *Am.* **47**, 522). {Man löst Salicylsäure in ... Natronlauge, versetzt ... mit 0,1n-Jodlösung ... SEI., *Am. Soc.* **31**, 1171}; vgl. a. WILKIE, *C.* **1911** I, 1656; SEI., *Am.* **47**, 514. Kolorimetrische Bestimmung mit Kupfersulfat und Kaliumnitrit in essigsaurer Lösung (Reagens von JORISSEN): SCHOTT, *C.* **1912** I, 754. — Alkalimetrische Bestimmung der Salicylsäure bei Gegenwart von Salicylaldehyd, der gleichzeitig als Indicator dient: BERG, *Ch. Z.* **43**, 129. — Bestimmung in Fruchtsäften und Marmeladen: v. FELLENBERG, *C.* **1910** II, 840; HEINTZ, LIMPRICH, *C.* **1913** II, 620; SERGER, *C.* **1914** I, 1527; H. RÖTTGER, Lehrbuch der Nahrungsmittelchemie, 5. Aufl. [Leipzig 1926], S. 849, 858. Bestimmung von Salicylsäure im Wein: CASSAL, *Chem. N.* **101**, 289; CATTINI, *C.* **1910** II, 1950; RÖTTGER, l. c., S. 1380. Bestimmung der Salicylsäure in Harn, Faeces und Blut: THOBURN, HANZLIK, *J. biol. Chem.* **23**, 163; SAUERLAND, *Bio. Z.* **40**, 67; vgl. a. H. GESENIUS in E. ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, Teil 5, 1. Hälfte [Berlin-Wien 1931], S. 975. Mikrobestimmung im Blut: FRIDERICHSEN, *Ar. Pth.* **80**, 238.

Additionelle Verbindungen und Salze der Salicylsäure (Salicylate).

Verbindung mit Benzamid $C_7H_6O_3 + C_7H_7ON$. Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: 116° (KREMANN, AUER, *M.* **39**, 449, 467, 470). Liefert mit Salicylsäure ein Eutektikum bei 114,8° und 64 Gew.-% Salicylsäure; ein anderes Eutektikum, das vielleicht einer an Benzamid reicheren Verbindung zugehört, liegt bei ca. 106° und ca. 24% Salicylsäure.

Salzbildungsvermögen von Salicylsäure s. S. 22. Verhalten von Salicylaten beim Erhitzen s. S. 22.

$NH_4C_7H_5O_3 + C_7H_6O_3$. Krystalle (aus Wasser oder Alkohol) (ESCALES, KOEPKE, *J. pr.* [2] **87**, 270; vgl. a. HOFFMANN, *Ar.* **212**, 233). — $NH_4C_7H_5O_3$. Brechungsindices der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 401. Oberflächenspannung einer wäßr. Lösung von Ammoniumsalicylat und von einem Ammoniumsalicylat-Kaliumformiat-Gemisch: MORGAN, MCKIRAHAN, *Am. Soc.* **35**, 1763, 1764. Elektrische Leitfähigkeit in 99,8%igem Alkohol bei 18°: HÄGGLUND, *C.* **1911** II, 825; *J. Chim. phys.* **10**, 223. Geht bei wiederholter Sublimation unter vermindertem Druck teilweise in saures Ammoniumsalicylat über (E., KOE., *J. pr.* [2] **87**, 270). Spaltet an feuchter Luft Ammoniak ab (MCMASTER, *Am. Soc.* **36**, 1921). — $NaC_7H_5O_3$ (Natriumsalicylat, Natrium salicylicum). Brechungsindices der Krystalle: Bo., *M.* **31**, 391. 100 g Wasser lösen bei 25° 115,4 g, bei 40° 119,7 g Natriumsalicylat (PELLINI, AMADORI, *R. A. L.* [5] **21** I, 294). Lösungsvermögen wäßr. Natriumsalicylat-Lösungen für Äther: THORIN, *Ph. Ch.* **89**, 688; für Borneol und Campher: BAYER & Co., D. R. P. 289950; *C.* **1916** I, 352; für Benzoesäure, o-Nitro-benzoesäure und Zimtsäure: PHILIP, *Soc.* **87**, 992;

für Salicylsäure: SIDGWICK, *C.* **1910** I, 1828; für Anilin: v. EULER, *Z. El. Ch.* **23**, 195; für Kaffein: PE., A.; für andere organische Substanzen: NEUBERG, *Bio. Z.* **76**, 135. Kryoskopisches Verhalten in Wasser: SCHREYVER, *Pr. Roy. Soc.* [B] **83**, 113; *C.* **1911** I, 1298. Kryoskopisches Verhalten der Gemische mit N-Allyl-thioharnstoff in Wasser: BARGELLINI, *G.* **49** I, 180; der Gemische mit Kaffein und Theobromin in Wasser: PE., A., *R. A. L.* [5] **21** I, 291. Viscosität einer 1n-wäßr. Lösung zwischen 5° und 57°: SCHR. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen: SCHR.; MORGAN, MCKIRAHAN, *Am. Soc.* **35**, 1763; v. EULER, *Z. El. Ch.* **23**, 195. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen im Gemisch mit Ammoniumformiat: M., MCK., *Am. Soc.* **35**, 1764; im Gemisch mit Anilin: v. EU. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser zwischen 0° und 35°: WHITE, JONES, *Am.* **44**, 161; bei 25°: KENDALL, *C.* **1914** I, 842; in Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* **20**, 476; *Ph. Ch.* **91**, 62; zwischen 0° und 30°: DHAR, BHATTACHARYYA, *Z. anorg. Ch.* **82**, 359. Potentialdifferenzen an der Grenze einer wäßr. Natriumsalicylat-Lösung gegen verschiedene organische Verbindungen: BEUTNER, *Z. El. Ch.* **19**, 322; *Ph. Ch.* **87**, 405. Aufladung von Membranen durch Natriumsalicylat: HAMBURGER, *Ph. Ch.* **92**, 410. Verhalten von Natriumsalicylat beim Erhitzen s. S. 22. Prüfung von Natriumsalicylat auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 459. — $NaC_7H_5O_3 + 6H_2O$. Fluorescierende Prismen. In sehr feuchter Luft beständig (HILL, *C.* **1911** I, 308; HART, *C.* **1911** I, 308). — Verbindung von Natriumsalicylat mit Brenzcatechin $NaC_7H_5O_3 + C_6H_6O_2 + H_2O$. Nadeln (WEINLAND, DENZEL, *B.* **47**, 2252). — $KC_7H_5O_3$. Adsorption von Kaliumsalicylat aus Wasser durch Fasertonerde: ISHIZAKA, *Ph. Ch.* **83**, 106. Fällung von kolloidem $Al(OH)_3$ durch Kaliumsalicylat: I., *Ph. Ch.* **83**, 101; FREUNDLICH, I., *Ph. Ch.* **85**, 399.

$Cu(C_7H_5O_3)_2 + C_7H_6O_3$. Dunkelgrüne Krystalle (aus Alkohol) (PICKERING, *Soc.* **101**, 181). — $Cu(C_7H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Beim Erwärmen mit Alkohol, Äther oder Wasser erhält man Salicylsäure und das Salz $CuC_7H_4O_3$ (OECHSNER DE CONINCK, *Bl.* [4] **17**, 166). — $Cu(C_7H_5O_3)_2 + 4H_2O$. Blaue Nadeln (aus Wasser). 100 cm^3 gesättigte wäßrige Lösung enthalten 0,03 g Cu, 100 cm^3 gesättigte alkoholische Lösung enthalten 4,7 g Cu (P., *Soc.* **101**, 180). Geht beim Umkrystallisieren aus Alkohol in das saure Salz (s. o.) über (P.). Bei längerer Einw. von Äther oder beim Kochen mit Wasser entsteht die Verbindung $CuC_7H_4O_3 + H_2O$ (s. u.) (OECHSNER DE CONINCK, GÉRARD, *C. r.* **160**, 628; *Bl.* [4] **17**, 284; OE. DE C., *Bl.* [4] **17**, 232; vgl. P., *Soc.* **101**, 181). — $CuC_7H_4O_3 + H_2O$. Hellgrün (OE. DE C., *Bl.* [4] **17**, 232; OE. DE C., GÉRARD, *C. r.* **160**, 628). Sehr wenig löslich in Methanol, unlöslich in Alkohol, Äther und Essigester, schwer löslich in kaltem Wasser (OE. DE C.). Verhalten beim Erhitzen und Verhalten gegen verschiedene anorganische und organische Reagenzien: OE. DE C.; OE. DE C., G., *C. r.* **160**, 628; *Bl.* [4] **17**, 284. — Über Kupferkaliumsalicylate vgl. P., *Soc.* **101**, 187, 188. — $AgC_7H_5O_3$. Zur Konstitution vgl. KARRER, *B.* **50**, 834.

$Ca(C_7H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Leicht löslich in Methanol, sehr wenig in Aceton; 95%iger Alkohol löst bei 16,7° 1,6%; Wasser löst bei 15,5° 2,8% (OECHSNER DE CONINCK, *C.* **1914** I, 1345). Verliert beim Erhitzen auf 100—115° 1 Mol Wasser. Verhalten bei weiterem Erhitzen: OE. DE C. Die wäßr. Lösung färbt sich am Licht allmählich dunkelgelb (OE. DE C.). — $CaC_7H_4O_3 + H_2O$. Prismen (GERNGROSS, KERSASP, *A.* **406**, 245). — $Sr(C_7H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Löslich in 23 Tln. Wasser bei 15° (WERNER, RUNNE, *P. C. H.* **54**, 615). Ist lichtempfindlich. Schmeckt süß. — $BaC_7H_4O_3 + 2H_2O$. Prismatische Blättchen (G., K.). — Über ein basisches Bariumsalicylat vgl. BELLONI, BACCI, *G.* **47** II, 170. — $Cd(C_7H_5O_3)_2 + H_2O$. Tafeln oder Nadeln (aus Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Methanol, Alkohol und Wasser (OECHSNER DE CONINCK, *Bl.* [4] **15**, 608). Zersetzt sich nicht beim Erwärmen auf 75—80° (vgl. MILONE, *G.* **15**, 226), sondern erst bei 165° (OE. DE C.). Beim Erwärmen mit wenig Wasser auf 76° wird Salicylsäure abgespalten (OE. DE C.). Wird beim Kochen mit Alkohol teilweise zersetzt (OE. DE C.). — $Hg(C_7H_5O_3)_2$. Einw. von ultraviolettem Licht: POUGNET, *C. r.* **161**, 350. Einw. von siedendem Methanol, Alkohol und Aceton: OECHSNER DE CONINCK, *C.* **1914** I, 2168. — Über ein basisches Quecksilbersalicylat vgl. OE. DE C.

Borsäure-salicylsäure-anhydrid s. S. 43. — Bordisalicylsäure $H[B(C_7H_4O_3)_2]$[1]). *B.* Man behandelt 1 Mol Salicylsäure mit je 1 Mol Borsäure und Zinkcarbonat in Wasser bei 65° und setzt das hierbei entstandene Zinksalz (s. u.) in warmer wäßriger Lösung mit H_2S um (FOELSING, D. R. P. 230725, 288338; *C.* **1911** I, 522; **1915** II, 1269; *Frdl.* **10**, 1109; **12**, 663). Tafeln (aus Wasser). F: 110—120° (Zers.). Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Glycerin, Aceton und Wasser. Schmeckt sehr bitter. Wirkt stark bactericid. — $Zn[B(C_7H_4O_3)_2]_2$[1]). *B.* s. o. Schmilzt zwischen ca. 100° und 110° (Zers.) (F., D. R. P. 230725; *C.* **1911** I, 522; *Frdl.* **10**, 1109). Löslich in Methanol, Alkohol, anderen organischen Lösungsmitteln und Wasser. Wirkt adstringierend und antiseptisch. — $Y(C_7H_5O_3)_3 + 3,5H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser (PRATT, JAMES, *Am. Soc.* **33**, 1331). —

---

[1]) Zur Konstitution der Bordisalicylsäure und ihres Zinksalzes vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] veröffentlichten Arbeiten von ROSENHEIM, VERMEHREN, *B.* **57**, 1338; HERMANS, *Z. anorg. Ch.* **142**, 83, 109.

$(NH_4)_2[Ti(C_7H_4O_3)_3] + 1{,}5H_2O(?)$. Zur Konstitution vgl. HAUSER, LEVITE, *B.* **48**, 214; ROSENHEIM, *B.* **48**, 451. *B.* Man versetzt eine konz. Lösung von Titansäure in rauchender Salzsäure mit mehr als 3 Mol Salicylsäure, erhitzt und setzt Ammoniak hinzu, bis die Lösung nur noch schwach sauer reagiert (H., L., *B.* **45**, 2483). Gelbrote Prismen (aus Alkohol + Chloroform). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther; Chloroform und Aceton. Bei Einw. von Wasser, Mineralsäuren, Ammoniak und Alkalien wird Titansäure abgeschieden. Liefert ein gelbes Silbersalz. — $NaH[Ti(C_7H_4O_3)_3] + 2{,}5H_2O(?)$. *B.* Analog dem Ammoniumsalz. Goldgelbe Blättchen (H., L., *B.* **45**, 2484). — $ClTi(C_7H_5O_3)_3 + HCl$. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 115° (Zers.) (ROSENHEIM, *B.* **48**, 448). Verliert beim Erhitzen auf 65—70° ungefähr die Hälfte des Chlors, bei weiterem Erhitzen auf 140—150° im Kohlensäurestrom entsteht die Verbindung $Ti(C_7H_4O_3)_2$ (s. u.). — $Ti(C_7H_4O_3)_2$. *B.* Man erhitzt die Verbindung $ClTi(C_7H_5O_3)_3 + HCl$ im Kohlensäurestrom auf 140—150° (R., *B.* **48**, 450). Rotes Pulver. Löslich in Alkohol mit gelber Farbe. — Über basische Zirkonsalicylate vgl. VENABLE, BLAYLOCK, *Am. Soc.* **40**, 1748. — Über ein chlorhaltiges Zinnsalicylat vgl. PFEIFFER, *A.* **398**, 164. — $Pb(C_7H_5O_3)_2$. Krystallisiert nach CLAASZ (*Ar.* **253**, 353 Anm. 2) ohne Krystallwasser. Verhalten einer Bleianode in Bleisalicylat-Lösungen bei Gegenwart von Kolloiden: MARC, *Z. El. Ch.* **19**, 442. — $Pb(C_7H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Gibt beim Erhitzen mit Ammoniak Gemische von basischen Salzen (OECHSNER DE CONINCK, *Bl.* [4] **17**, 165). Verhalten beim Erhitzen mit PbO: OE. DE C.

$(NH_4)_2[VO(C_7H_4O_3)_2] + 3H_2O$. *B.* Aus Ammoniumvanadit und Ammoniumsalicylat in ammoniakalischer Lösung (BARBIERI, *R. A. L.* [5] **23** II, 410). Nadeln (aus Wasser). Löslich in heißem Wasser mit grüner Farbe. — $K_2[VO(C_7H_4O_3)_2] + 3H_2O$. Gelbliche Nadeln (B.). — $Ca[VO(C_7H_4O_3)_2] + 3H_2O$. Krystalliner Niederschlag (B.). — $Tl_2[VO(C_7H_4O_3)_2]$. Weißes Pulver (B.). — $OBiC_7H_5O_3$ (Bismutum subsalicylicum). Zur Darstellung aus Wismuthydroxyd und Salicylsäure vgl. Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 107; NYMAN, BJÖRKSTÉN, *P. C. H.* **52**, 425. Prüfung: D. A. B.; N., BJ.; CARON, RAQUET, *C.* **1911** II, 51.

$CrC_7H_4O_3 + 3(?)H_2O$. *B.* Man reduziert eine konz. Lösung von Chromalaun mit Zink und konz. Salzsäure und gießt das Reaktionsgemisch in eine gesättigte wäßrige Natriumsalicylat-Lösung ein (SCAGLIARINI, *G.* **48** II, 149). Rote Krystalle. Verändert sich beim Erwärmen. Färbt sich an der Luft graugrün. — $H[Cr(C_7H_4O_3)_2] + 3H_2O$. *B.* Man kocht eine Lösung von 10 g Chromalaun in ca. 250 cm³ Wasser mit 8 g Salicylsäure und 3 g Soda (BARBIERI, *R. A. L.* [5] **24** I, 608; vgl. a. CALCAGNI, *R. A. L.* [5] **22** II, 162). Gelbes Pulver. Unlöslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln; löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten mit grüner, in Pyridin mit violetter Farbe. Liefert mit Ammoniak die Verbindung $NH_4[Cr(C_7H_4O_3)_2(NH_3)_2] + 3H_2O(?)$ (s. u.), die beim Ansäuern mit verd. Säuren oder beim Erwärmen auf 100° die Verbindung $H[Cr(C_7H_4O_3)_2(NH_3)_2](?)$ (s. u.) liefert. — $H[Cr(C_7H_4O_3)_2(NH_3)_2](?)$. Schwach rosafarbenes Pulver (B.). Unlöslich in Wasser. — $NH_4[Cr(C_7H_4O_3)_2(NH_3)_2] + 3H_2O(?)$. Rosafarbene Nadeln (B.). Schwer löslich in Wasser. Die frisch bereitete Lösung ist violett, wird beim Aufbewahren oder Erwärmen grün und bei Ammoniakzusatz wieder violett. — $Na[Cr(C_7H_4O_3)_2(NH_3)_2] + 6H_2O(?)$. Rosafarbener Niederschlag (B.). — $K[Cr(C_7H_4O_3)_2(NH_3)_2] + 5H_2O(?)$. Rosafarbener Niederschlag (B.). — $Ag[Cr(C_7H_4O_3)_2(NH_3)_2](?)$. Rosafarbener Niederschlag (B.). — Molybdänsalicylate, die sich von den Säuren $H_2[O_2Mo(C_7H_4O_3)_2]$ und $H_2[O_2Mo(C_7H_4O_3)]$ ableiten, wurden beschrieben von WEINLAND, ZIMMERMANN, *Z. anorg. Ch.* **108**, 260—263. — Uranylsalicylat. Absorptionsspektrum in Lösung: MAZZUCCHELLI, PERRET, *R. A. L.* [5] **22** II, 448; in alkoh. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur und bei der Temperatur der flüssigen Luft: M., *R. A. L.* [5] **23** I, 958.

$Fe(C_7H_5O_3)_2 + 2H_2O$. *B.* Man erwärmt 2 Mol Natriumsalicylat mit 1 Mol Ferrosulfat und einer geringen Menge $Na_2S_2O_4$ in Wasser unter Luftausschluß auf dem Wasserbad (CLAASZ, *Ar.* **253**, 351; D. R. P. 279865; *C.* **1914** II, 1334; *Frdl.* **12**, 664; vgl. a. CALCAGNI, *R. A. L.* [5] **22** II, 162). Farblose Krystalle. An trockner Luft beständig; wird an der Luft in Gegenwart von Feuchtigkeit braun bis schwarz. Schwer löslich in kaltem Wasser. Verändert sich beim Erhitzen unter Luftausschluß auf 150—160° nicht; wird an der Luft bei 80—100° schwarz (CL., *Ar.* **253**, 356; WEINLAND, ZIMMERMANN, *Ar.* **255**, 213). Spaltet beim Kochen mit Wasser keine Salicylsäure ab (CL.). Löslich in konz. Ammoniak in der Kälte mit gelbbrauner Farbe, Soda erzeugt in der Kälte einen weißen Niederschlag, Kaliumferricyanid eine blaue Lösung (CL.). Bei Einw. von überschüssigem Silbernitrat auf die wäßr. Lösung erhält man Silbersalicylat und metallisches Silber, während die Lösung sich violett färbt (CL., *Ar.* **253**, 354, 363). — $Fe_3(C_7H_4O_3)_2(C_7H_5O_3)_4 + 12H_2O$. *B.* Man erwärmt 2 Mol acetylsalicylsaures Calcium mit 1 Mol Ferrosulfat und einer geringen Menge $Na_2S_2O_4$ in Wasser (CLAASZ, *Ar.* **253**, 359). Sehr leicht löslich in Wasser. — $K_3[Fe(C_7H_4O_3)_3] + 1{,}5H_2O$. *B.* Aus 1 Mol Ferriacetat, 4 Mol Salicylsäure und 7 Mol Kaliumhydroxyd in Alkohol (WEINLAND, HERZ, *A.* **400**, 224, 247). Ziegelrotes Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser mit gelbroter Farbe, schwer löslich in Alkohol. Zersetzt sich in wäßr. Lösung. — $Rb_3[Fe(C_7H_4O_3)_3] + 2H_2O$. Orangerotes Krystallpulver (W., H.). Etwas leichter löslich in Alkohol als das

Kaliumsalz. — $K[Fe(C_7H_4O_3)_2] + H_2O$. Rotbraun (CLAASZ, *Ar.* **253**, 356). — $K[Fe(C_7H_4O_3)_2] + 4H_2O$. *B.* Aus 1 Mol Ferrichlorid, 4 Mol Salicylsäure und 7 Mol Kaliumhydroxyd in Wasser (W., H., *A.* **400**, 246). Dunkel kupferrote Nadeln. — $Rb[Fe(C_7H_4O_3)_2] + 2H_2O$. Dunkel kupferrote Nadeln (W., H.). — Über höhermolekulare Eisensalicylate vgl. WEINLAND, HERZ, *A.* **400**, 249; CLAASZ, *Ar.* **253**, 355; W., ZIMMERMANN, *Ar.* **255**, 204. — $K_2[Co(C_7H_4O_3)_2] + 4H_2O$. *B.* Aus Salicylsäure und Kobaltoacetat in Kalilauge (BARBIERI, *R. A. L.* [5] **25** II, 79; *C.* **47** I, 258). Rosafarbene Blättchen. Sehr wenig löslich in Wasser. Zersetzt sich in wäßr. Lösung. — $K_2[Ni(C_7H_4O_3)_2] + 4H_2O$. *B.* Analog dem Kobaltsalz. Blaugrünes Pulver oder Blättchen (B., *R. A. L.* [5] **25** II, 78; *C.* **47** I, 257). Sehr wenig löslich in Wasser. Zersetzt sich in wäßr. Lösung.

$H_2[Pd(C_7H_4O_3)_2]$. *B.* Man kocht eine wäßr. Lösung von Kaliumsalicylat mit K_2PdCl_4 und Kaliumcarbonat und zersetzt das sich ausscheidende Salz mit Essigsäure (BARBIERI, *R. A. L.* [5] **23** I, 882, 884). Weißlicher Niederschlag. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser; löslich in Alkalicarbonaten mit orangeroter Farbe. Färbt sich am Licht braun. — $(NH_4)_2[Pd(C_7H_4O_3)_2] + 2H_2O$. Hellgelber krystalliner Niederschlag (B.). — $Na_2[Pd(C_7H_4O_3)_2] + 3H_2O$. Leichter löslich in Wasser als das Kaliumsalz (B.). — $K_2[Pd(C_7H_4O_3)_2] + 3H_2O$. Hellgelber krystalliner Niederschlag (B.). Schwer löslich in kaltem Wasser. Die Lösungen zersetzen sich in der Kälte langsam, rascher in der Wärme unter Abscheidung von metallischem Palladium oder schwarzen basischen Salzen. — $Ag_2[Pd(C_7H_4O_3)_2]$. Gelber Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser (B.). — $Ca[Pd(C_7H_4O_3)_2] + 3H_2O$. Gelber krystalliner Niederschlag (B.). — $Ba[Pd(C_7H_4O_3)_2] + 2H_2O$. Gelber krystalliner Niederschlag (B.). — $(NH_4)_2[OsO_2(C_7H_4O_3)_2]$. *B.* Man versetzt eine wäßrige, mit Salicylsäure neutralisierte Lösung von Natriumosmiat und Natriumsalicylat mit Ammoniumchlorid (BARBIERI, *R. A. L.* [5] **25** II, 77; *C.* **47** I, 256). Rotbraune Nadeln. Viel leichter löslich in Alkohol als das Kaliumsalz. — $K_2[OsO_2(C_7H_4O_3)_2]$. Rotbraune Nadeln (B., *R. A. L.* [5] **25** II, 75; *C.* **47** I, 253). Löslich in Wasser. — $Rb_2[OsO_2(C_7H_4O_3)_2]$. Rotbraune Nadeln (B.). — $Cs_2[OsO_2(C_7H_4O_3)_2]$. Rotbraune Nadeln (B.).

Salicylat des Semicarbazids. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 153° (MICHAEL, *Am. Soc.* **41**, 415). — Salicylat des S-Methyl-isothioharnstoffs $C_2H_6N_2S + C_7H_6O_3$. Nadeln. Zersetzt sich bei 155° (TAYLOR, *Soc.* **111**, 662). — Salicylat des S-Benzyl-isothioharnstoffs s. bei diesem, Ergw. Bd. VI, S. 228.

Umwandlungsprodukte von unbekannter Konstitution aus Salicylsäure.

„Tetrasalicylid" $(C_7H_4O_2)_x$ *(S. 62)*. Löslich in siedendem Eisessig (SCHROETER, *B.* **52**, 2228). — Bei der Destillation unter 13 mm Druck entstehen α- und β-Disalicylid (Syst. No. 2767) (ANSCHÜTZ, *B.* **52**, 1892). Wird durch längeres Kochen mit Eisessig, mit chlorwasserstoffhaltigem Eisessig, mit chlorwasserstoffhaltigem Methanol oder mit Anilin nicht verändert (SCHR.). Bei Einw. von konz. Schwefelsäure entsteht Salicylsäure (SCHR.). Beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung erhält man Nitrosalicylid (s. u.) (SCHR.). Bei längerer Einw. von konz. Salpetersäure (D: 1,48) auf eine Lösung von Tetrasalicylid in Nitrobenzol bildet sich eine Nitrotetrasalicylsäure(?) (gelbliches Pulver) (SCHR.). Beim Erwärmen mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure auf 100° erhält man Acetyltetrasalicylsäure (S. 42) (SCHR.).

Nitrosalicylid $(C_7H_3O_4N)_x = (O_2N \cdot C_7H_3O_2)_x$. *B.* Bei Einw. von Salpeterschwefelsäure auf Tetrasalicylid unter Kühlung (SCHROETER, *B.* **52**, 2231). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol + Phenol). F: 265°. Verpufft bei höherem Erhitzen. Unlöslich in Sodalösung.

Polysalicylid $(C_7H_4O_2)_x$ *(S. 62)*. Gibt bei der Destillation unter vermindertem Druck α- und β-Disalicylid (Syst. No. 2767) sowie Salicylsäure (ANSCHÜTZ, *B.* **52**, 1892).

„Polymeres Salicylid"(?) $(C_7H_4O_2)_x$. Eine Verbindung dieser Zusammensetzung siehe bei Cumarandion (Syst. No. 2479).

Funktionelle Derivate der Salicylsäure.

a) Derivate, die lediglich durch Veränderung der Hydroxylgruppe entstanden sind.

2-Methoxy-benzoesäure, Methyläthersalicylsäure $C_8H_8O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 64)*. *B.* Aus o-Propenyl-anisol bei der Oxydation mit Permanganat (CLAISEN, *A.* **418**, 87). In geringer Menge beim Überleiten der Dämpfe von Salicylsäure und Methanol über ThO_2 bei 350—400° (MAILHE, *Ch. Z.* **35**, 508). Aus 2-Methoxy-benzamid durch Kochen mit Natronlauge (TITHERLEY, HUGHES, *Soc.* **99**, 1505). — F: 100—101° (CL.). Absorptionsspektrum in Alkohol und alkoh. Natriumäthylat-Lösung: GIBBS, PRATT, *Philippine J. Sci.* **8**, 41; *C.* **1913** II, 1046; LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* **74**, 43; Fluorescenzspektrum in Alkohol und in alkoh. Natriumäthylat-Lösung: L., v. E. — $Hg(C_8H_7O_3)_2$. Pulver; unlöslich in Wasser (REUTTER, *C.* **1916** II, 12; LAJOUX, *C.* **1917** I, 859). Gibt beim Kochen mit Wasser Hydroxymercuri-methoxybenzoesäure-anhydrid (Syst. No. 2354) (L.). — $Fe(C_8H_7O_3)_3$. Gelbliche

Krystalle, die am Licht grünlich werden (CLAASZ, *Ar.* **253**, 355; D. R. P. 279865; *C.* **1914** II, 1334; *Frdl.* **12**, 665). — Über Eisensalze, die sich von der Base $[Fe_3(C_8H_7O_3)_6(OH)_2]OH$ ableiten, vgl. WEINLAND, HERZ, *A.* **400**, 257.

2-Allyloxy-benzoesäure, Allyläthersalicylsäure $C_{10}H_{10}O_3 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. Die von SCICHILONE (*G.* **12**, 450; *Hptw.*, *S. 65*) als 2-Allyloxy-benzoesäure beschriebene Verbindung ist nach CLAISEN (*B.* **45**, 3163; CL., EISLEB, *A.* **401**, 62) ein Gemisch. — *B.* Aus 2-Allyloxy-benzoesäureäthylester durch kurzes Kochen mit 30%iger methylalkoholischer Kalilauge (CL., *B.* **45**, 3165). — Blättchen (aus Benzin). F: 65° (CL.), 60—62° (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1745). — Lagert sich beim Erhitzen in 2-Oxy-3-allyl-benzoesäure um, die bei höherer Temperatur zum Teil in o-Allyl-phenol übergeht (CL., EI., *A.* **401**, 70). Gibt beim Kochen mit Dimethylanilin o-Allyl-phenol (CL., *A.* **418**, 81).

2-Phenoxy-benzoesäure, Phenyläthersalicylsäure, Diphenyläther-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 65)*. Geschwindigkeit der Veresterung mit Methanol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 15°: SUDBOROUGH, TURNER, *Soc.* **101**, 238.

2-Benzyloxy-benzoesäure, Benzyläthersalicylsäure $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 66)*. F: 76—77° (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1745).

2-[3-Methoxy-phenoxy]-benzoesäure, 3'-Methoxy-diphenyläther-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{12}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verschmelzen von 2-Chlorbenzoesäure mit Resorcinmonomethyläther, Natriummethylat und Kupferpulver (BAEYER, *A.* **372**, 99). — Nädelchen (aus Benzol + Ligroin). F: 132°. — Liefert bei aufeinanderfolgendem Erwärmen mit Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid in Benzol 3-Methoxyxanthon.

2-[Anthrachinonyl-(1)-oxy]-benzoesäure, Anthrachinonyl-(1)-äthersalicylsäure $C_{21}H_{12}O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-[Anthrachinonyl-(1)-oxy]-benzaldehyd durch Oxydation mit CrO_3 in siedendem Eisessig + konz. Schwefelsäure (ULLMANN, ÜRMÉNYI, *B.* **45**, 2262). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 250°. Leicht löslich in der Siedehitze in Nitrobenzol, Anilin und Eisessig, schwer in Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin. — Gibt bei der Einw. von Phosphorpentachlorid in siedendem Nitrobenzol 3.4-Phthalyl-xanthon. — Löslich in Alkalien mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

2-Acetoxy-benzoesäure, Acetylsalicylsäure, Aspirin $C_9H_8O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 67)*. *B.* Kinetik der Bildung aus Salicylsäure und Essigsäureanhydrid in Benzol bei 25°, 30° und 50°: TSAKALOTOS, HORSCH, *Bl.* [4] **17**, 186. — Zur *Darstellung* vgl. F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. I [Berlin-Wien 1928], S. 163. — Krystallform von Acetylsalicylsäure und von Acetylsalicylsäure im Gemisch mit wenig Salicoylsalicylsäure: Ts., H., *Bl.* [4] **19**, 321; **23**, 16. Zur Bestimmung des Schmelzpunkts vgl. Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 9. 100 g einer gesättigten wäßrigen Lösung enthalten bei 82,4° 4,8 g Acetylsalicylsäure (FLASCHNER, RANKIN, *M.* **31**, 46). Zustandsdiagramm der Gemische mit Wasser und Mischbarkeit der unterkühlten Säure mit Wasser: FL., R. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen zwischen 0° und 50°: SPRINGER, JONES, *Am.* **48**, 435. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,8\times10^{-4}$ (SP., J.). — Acetylsalicylsäure liefert beim Erwärmen im Vakuum auf 130°, bei mehrtägigem Aufbewahren mit Pyridin oder beim Erwärmen mit Dimethylanilin auf 135° Acetylsalicoyl-salicylsäure (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 236196, 237211; *C.* **1911** II, 318, 498; *Frdl.* **10**, 1115, 1117). Bei der Destillation von Acetylsalicylsäure unter vermindertem Druck erhält man Essigsäure, Essigsäureanhydrid, Salicylsäure, α-Disalicylid (Syst. No. 2767), β-Disalicylid (Syst. No. 2767) und andere Produkte (ANSCHÜTZ, *B.* **52**, 1883). Wird entgegen der Angabe von KRAUT (*A.* **150**, 11) durch Wasser bei Zimmertemperatur langsam, bei 100° rasch verseift (RATH, *A.* **358**, 113; TSAKALOTOS, HORSCH, *Bl.* [4] **15**, 743); Kinetik der Verseifung durch Wasser zwischen 23° und 60° (durch Titration und Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit gemessen): Ts., H., *Bl.* [4] **15**, 743; **17**, 401; durch Wasser bei 100°: RATH, *A.* **358**, 100, 113. Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßr. Lösungen von Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure und Citronensäure bei Zimmertemperatur: Ts., H., *Bl.* [4] **15**, 745. Kinetik der Verseifung durch Wasser in Gegenwart von Natriumchlorid und Natriumacetat bei 60°: GERNGROSS, KERSASP, *A.* **406**, 257. Verseifung durch methylalkoholische Salzsäure bei 18°: E. FISCHER, BERGMANN, *B.* **52**, 833. Kinetik der Verseifung des Natriumsalzes, des Kaliumsalzes, des Calciumsalzes und des Magnesiumsalzes der Acetylsalicylsäure durch Wasser bei 60°: G., K., *A.* **406**, 253; vgl. MÁTHÉ, *C.* **1912** II, 431. Acetylsalicylsäure liefert mit Benzoylchlorid in Äther bei Gegenwart von Pyridin in der Kälte Benzoesäure-acetylsalicylsäure-anhydrid; reagiert analog mit Chlorameisensäureäthylester (EINHORN, SEUFFERT, *B.* **43**, 2993). — Im Harn von Hunden, denen acetylsalicylsaures Lithium verabreicht worden

war, fand NEUBERG (*Berl. klin. Wchschr.* **48** [1911], 799) geringe Mengen 2.5-Dioxy-benzoesäure. Über das Verhalten von Acetylsalicylsäure im Organismus und ihre physiologische und toxische Wirkung vgl. ferner: P. J. HANZLIK, Actions and uses of the salicylates and cinchophen [London und Baltimore 1927]; A. ELLINGER in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 1003; H. GESENIUS in E. ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden Abt. IV, Teil 5, 1. Hälfte [Berlin-Wien 1931], S. 973. Bactericide Wirkung: FRIEDENTHAL, *Bio. Z.* **94**, 64. — Prüfung von Acetylsalicylsäure auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 9; FRANÇOIS, *C.* **1917 II**, 139. Bestimmung des Gehaltes an freier Salicylsäure in Acetylsalicylsäure: LINKE, *C.* **1912 I**, 444; DAHM, *C.* **1919 IV**, 167; vgl. a. TSAKALOTOS, HORSCH, *Bl.* [4] **15**, 744.

S. 68, Z. 6 v. o. statt „Cistoni" lies „Chistoni".

$LiC_9H_7O_4$. *B.* Aus Acetylsalicylsäure und Lithiumcarbonat in wäßr. Lösung (GERNGROSS, KERSASP, *A.* **406**, 242) oder in Methanol oder Aceton (RICHTER, D. R. P. 218467; *C.* **1910 I**, 782; *Frdl.* **9**, 930; WÜLFING, D. R. P. 286691; *C.* **1915 II**, 772; *Frdl.* **12**, 670). Stäbchen mit 0,5 H_2O(?) (G., KE.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $NaC_9H_7O_4$. *B.* Aus Acetylsalicylsäure und Natriumbicarbonat in wäßr. Lösung (G., KE., *A.* **406**, 240). Aus Acetylsalicylsäure und wasserfreiem Natriumcarbonat in Essigester, Ameisensäureäthylester oder Methanol (WÜLFING, D. R. P. 270326, 276668, 286691; *C.* **1914 I**, 830; II, 368; **1915 II**, 772; *Frdl.* **11**, 896; **12**, 669, 671). Hygroskopische Krystalle (aus Aceton + Äther). F: 218° (korr.) (geringe Zersetzung) (G., KE.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (R.), schwer in Aceton und Essigester (G., KE.). — $KC_9H_7O_4+2H_2O$. *B.* Aus Acetylsalicylsäure und Kaliumcarbonat in wäßr. Lösung (G., KE.). Platten (aus Alkohol + Äther). F: ca. 65° (korr.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, mäßig löslich in Aceton. — $Cu(C_9H_7O_4)_2$ (bei 100°). Grünblaue Prismen. Unlöslich in Wasser und Alkohol (G., KE.). — $AgC_9H_7O_4$ (bei 100°). Nadeln. Unlöslich in Wasser; färbt sich bei der Einw. von Sonnenlicht (G., KE.). — $Mg(C_9H_7O_4)_2+3H_2O$. *B.* Aus Acetylsalicylsäure und Magnesiumcarbonat in Wasser (G., KE., *A.* **406**, 243; G., KAST, D. R. P. 287661; *C.* **1915 II**, 992; *Frdl.* **12**, 672; vgl. BOUVET, *C.* **1917 II**, 101). Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Methanol, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (G., KAST). — $Mg(C_9H_7O_4)_2+4H_2O$. *B.* Aus Acetylsalicylsäure und Magnesiumcarbonat in wenig Wasser (G., KE.; vgl. BOU.). Plättchen (aus Alkohol und Ligroin). Löslich in ca. 1,7 Tln. Wasser bei Zimmertemperatur; leicht löslich in Methanol und Alkohol, löslich in Aceton, unlöslich in Äther (G., KE.). — $Ca(C_9H_7O_4)_2$. Bezeichnung als „Kalmopyrin": *C.* **1911 II**, 634; als „Aspirin löslich": GÖRGES, *C.* **1914 I**, 1212. *Darst.* Aus Acetylsalicylsäure und Calciumchlorid in wasserfreiem Methanol oder Alkohol durch Einw. von Ammoniak (GILLIARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 275038; *C.* **1914 II**, 97; *Frdl.* **11**, 897) oder von Anilin oder Pyridin (BAYER & Co., D. R. P. 255672; *C.* **1913 I**, 478; *Frdl.* **11**, 901). Aus Acetylsalicylsäure und Calciumcarbonat in Wasser (RICHTER, D. R. P. 251333; *C.* **1912 II**, 1320; *Frdl.* **11**, 898). Aus Acetylsalicylsäure durch Einw. von Calciumalkoholat in Alkohol oder durch Einw. von Calciumacetat (in wenig Wasser gelöst) in Methanol oder Aceton (B. & Co., D. R. P. 253924, 255673; *C.* **1913 I**, 84, 478; *Frdl.* **11**, 899, 901). Durch Einw. von Calciumnitrat (in wenig Wasser oder Alkohol gelöst) auf eine methylalkoholische Lösung von acetylsalicylsaurem Natrium (B. & Co., D. R. P. 253924). Krystallisiert, aus wäßr. Lösung durch Methanol oder Alkohol gefällt, mit 2 H_2O (GERNGROSS, KERSASP, *A.* **406**, 244; FRÄNKEL, *C.* **1911 II**, 870), aus wäßr. Lösung durch Eindampfen unter vermindertem Druck erhalten, mit 3,5 H_2O (G., KE.). Leicht löslich in Wasser (B. & Co.; F.), unlöslich in Alkohol (G., M. & C.). — $Zn(C_9H_7O_4)_2+2,5H_2O$. *B.* Aus acetylsalicylsaurem Natrium und Zinksulfat in wäßr. Lösung (G., KE., *A.* **406**, 246). Aus Acetylsalicylsäure und Zinkcarbonat in Wasser (G., KAST, D. R. P. 287661; *C.* **1915 II**, 992; *Frdl.* **12**, 672). Adstringierend schmeckende Tafeln. Löslich in ca. 40 Tln. Wasser bei Zimmertemperatur. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, löslich in warmem Aceton, fast unlöslich in Äther. — $Hg(C_9H_7O_4)_2$. Prismen (aus Chloroform). Schmilzt, rasch erhitzt, unter Zersetzung bei 142° (korr.); unlöslich in Wasser (G., KE., *A.* **406**, 248). Verhalten beim Erhitzen auf 100—105°: G., KE. — $Hg(C_9H_7O_4)_2+H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 112° (korr.) (Zers.); löslich in ca. 4 Tln. warmem Methanol (G., KE.). Setzt sich mit NaCl-Lösung unter Bildung von acetylsalicylsaurem Natrium um. — $Hg(C_9H_7O_4)_2+C_2H_5\cdot OH$. Prismen (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 82—84° (korr.) (G., KE.). Gibt bei vorsichtigem Erhitzen bei ca. 80° Alkohol ab. Geht beim Aufbewahren an der Luft in das krystallwasserhaltige Salz über. — $Hg(C_9H_7O_4)_2+HgCl_2$. Tafeln. F: 154° (korr.) (G., KE.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton. Wird durch Wasser zersetzt. — $Hg(C_9H_7O_4)_2+Hg(CN)_2$. Prismen. F: 183° (korr.) (Zers.) (G., KE.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, sehr wenig in Chloroform, Äther und Benzol. Wird durch Wasser aus der alkoh. Lösung unverändert gefällt. — $Bi(C_9H_7O_4)_3$. *B.* Aus acetylsalicylsaurem Natrium, Wismutnitrat und Mannit in wäßr. Lösung (VANINO, MUSSGNUG, *Ar.* **253**, 511). Zersetzlich. Leicht löslich in Aceton und Eisessig, schwer in Chloroform und Benzol, unlöslich in Alkohol, Äther und Ligroin.

Verbindung mit Hexamethylentetramin (Hexapyrin) s. Ergw. Bd. I, S. 314. — **Verbindung mit Harnstoff** $C_9H_8O_4 + CH_4ON_2$. F: 88—90° (SCHÜTZ & Co., D. R. P. 274046; *C.* **1914** I, 1982; *Frdl.* **12**, 674). Leicht löslich in warmem Alkohol, schwer in Wasser. Reagiert schwach sauer. Gibt mit Eisenchlorid eine gelbliche Färbung. — **Verbindung mit [α-Brom-isovaleryl]-harnstoff** $C_9H_8O_4 + C_6H_{11}O_2N_2Br$. Krystalle. F: ca. 110° (KNOLL & Co., D. R. P. 274349; *C.* **1914** I, 2978; *Frdl.* **11**, 939).

2-Jodacetoxy-benzoesäure, Jodacetylsalicylsäure $C_9H_7O_4J = CH_2J\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus salicylsaurem Natrium und Jodacetylchlorid in Benzol (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 221384; *C.* **1910** I, 1818; *Frdl.* **9**, 939). — Nadeln (aus Benzol). F: ca. 138° (Zers.). Schwer löslich in Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

2-Isovaleryloxy-benzoesäure, Isovalerylsalicylsäure $C_{12}H_{14}O_4 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Salicylsäure und Isovalerylchlorid in Äther bei Gegenwart von Pyridin unter Eiskühlung (EINHORN, ROTHLAUF, SEUFFERT, *B.* **44**, 3311). — Blättchen (aus verd. Alkohol oder aus Benzol + Ligroin). F: 95°.

2-[α-Jod-isovaleryloxy]-benzoesäure, [α-Jod-isovaleryl]-salicylsäure $C_{12}H_{13}O_4J = (CH_3)_2CH\cdot CHJ\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus salicylsaurem Natrium und α-Jod-isovalerylchlorid in Benzol (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 221384; *C.* **1910** I, 1878; *Frdl.* **9**, 939). — Krystalle. F: ca. 102°.

2-Benzoyloxy-benzoesäure, Benzoylsalicylsäure $C_{14}H_{10}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 68)*. *B.* Aus Salicylsäure und Benzoylchlorid in Äther bei Gegenwart von Pyridin unter Eiskühlung (EINHORN, ROTHLAUF, SEUFFERT, *B.* **44**, 3310). Aus salicylsaurem Natrium und Benzoylchlorid bei Zimmertemperatur (EI., R., S.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 132°. — $NaC_{14}H_9O_4$. Prismen (aus Alkohol).

2-[4-Nitro-benzoyloxy]-benzoesäure, [4-Nitro-benzoyl]-salicylsäure $C_{14}H_9O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Salicylsäure und 4-Nitro-benzoylchlorid in Benzol bei Gegenwart von Dimethylanilin (EINHORN, v. BAGH, *B.* **43**, 328). — Hellgelbe Krystalle (aus Methanol). F: 205°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther, Benzol und Wasser.

2-Cinnamoyloxy-benzoesäure, Cinnamoylsalicylsäure $C_{16}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Salicylsäure und Zimtsäurechlorid in Äther bei Gegenwart von Pyridin unter Kühlung (EINHORN, ROTHLAUF, SEUFFERT, *B.* **44**, 3311). Durch Erhitzen von Salicylsäure mit Zimtsäurechlorid auf dem Wasserbad (JOWETT, PYMAN, *Pr. chem. Soc.* **22** [1906], 317). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Benzol). F: 155° (J., P.), 150—152° (EI., R., S.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Wasser (J., P.).

Succinyldisalicylsäure, Bernsteinsäure-bis-[2-carboxy-phenylester] $C_{18}H_{14}O_8 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 68)*. 4 g lösen sich in 1000 cm³ Äther (ANGELONI, *C.* **1914** I, 154). — Physiologische Wirkung: A. ELLINGER in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 1006.

2-(Carbäthoxy-oxy)-benzoesäure, Carbäthoxysalicylsäure, Salicylsäure-O-carbonsäureäthylester $C_{10}H_{10}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 69)*. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Chlorameisensäureäthylester auf Salicylsäure in Gegenwart von Pyridin bei —15° EINHORN, (*B.* **44**, 435). Aus Salicylsäure und Chlorameisensäureäthylester in Benzol bei Gegenwart von Dimethylanilin (HOFMANN, s. FISCHER, *B.* **42**, 216, 218). Durch Einw. von 2 Mol Chlorameisensäureäthylester auf salicylsaures Natrium in Aceton unter Kühlung (EI.). — Blätter (aus Toluol); F: 95° (EI.). Krystallisiert aus Tetrachlorkohlenstoff mit 0,5 CCl_4 in Blättchen vom Schmelzpunkt 83° (EI.). Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol und Essigester, leicht in Chloroform und Toluol, schwer in Ligroin (EI.).

Salicylsäure-O-carbonsäure-l-menthylester $C_{18}H_{24}O_5 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus salicylsaurem Natrium und Kohlensäure-l-menthylester-chlorid in Aceton unter Kühlung (EINHORN, ROTHLAUF, SEUFFERT, *B.* **44**, 3312). — Sechsseitige Prismen (aus Ligroin). F: 121,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol. — Liefert bei der Verseifung mit Alkalilauge Salicylsäure und Menthol.

Salicylsäure-O-carbonsäure-thymylester $C_{18}H_{18}O_5 = C_{10}H_{13}\cdot O_2C\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Salicylsäure und Kohlensäure-thymylester-chlorid in Benzol bei Gegenwart von Dimethylanilin unter Kühlung (EINHORN, ROTHLAUF, SEUFFERT, *B.* **44**, 3312). — Nadeln (aus Essigester). F: 118°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, löslich in Gasolin.

Phenoxyessigsäure-o-carbonsäure, 2-Carboxy-phenoxyessigsäure, Salicylsäure-O-essigsäure $C_9H_8O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 69)*. *B.* Aus 1 Mol Salicylsäure, 1 Mol Chloressigsäure und 3 Mol Natronlauge bei 80—90° (R. MEYER, DUCZMAL, *B.* **46**, 3370). — F: 190—192°. — Gibt mit Eisenchlorid eine rotbraune Fällung.

2-Äthoxyacetoxy-benzoesäure, Äthoxyacetyl-salicylsäure $C_{11}H_{12}O_5 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Salicylsäure und Äthoxyacetylchlorid in Benzol bei Gegenwart von Dimethylanilin (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 221385; *C.* **1910** I, 1819; *Frdl.* **9**, 932). — Nadeln (aus Ligroin). F: ca. 91°. Leicht löslich in Benzol, löslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin.

2-Phenoxyacetoxy-benzoesäure, Phenoxyacetyl-salicylsäure $C_{15}H_{12}O_5 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus salicylsaurem Natrium und Phenoxyacetylchlorid in Benzol (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 221385; *C.* **1910** I, 1819; *Frdl.* **9**, 932). — Nadeln (aus Benzol). F: ca. 143°. Löslich in Aceton und heißem Benzol, schwer löslich in Ligroin und Petroläther.

2-Acetoxyacetoxy-benzoesäure, Acetoxyacetyl-salicylsäure $C_{11}H_{10}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Salicylsäure und Acetylglykolsäurechlorid in Benzol bei Gegenwart von Dimethylanilin bei 40—50° (BAYER & Co., D. R. P. 283538; *C.* **1915** I, 1033; *Frdl.* **12**, 675). — Krystalle (aus Benzol). F: 103°.

2-Cinnamoyloxyacetoxy-benzoesäure, Cinnamoyloxyacetyl-salicylsäure $C_{18}H_{14}O_6 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Cinnamoylglykolsäurechlorid und Salicylsäure in Benzol bei Gegenwart von Dimethylanilin bei 30—35° (BAYER & Co., D. R. P. 283538; *C.* **1915** I, 1033; *Frdl.* **12**, 675). — Krystalle (aus Toluol). F: 135°.

Diglykolsäure-bis-[2-carboxy-phenylester] $C_{18}H_{14}O_9 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Diglykolsäuredichlorid und Salicylsäure in Benzol bei Gegenwart von Dimethylanilin (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 223305; *C.* **1910** II, 349; *Frdl.* **10**, 1086). Aus Salicylsäure und Diglykolsäureanhydrid in siedendem Benzol bei Gegenwart von wenig Pyridin (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 227999; *C.* **1910** II, 1639; *Frdl.* **10**, 1112). — Blätter (aus alkoholhaltigem Benzol). F: 168—170° (Chem. Fabr. v. H.), 173° (B. & S.). Leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Wasser (B. & S.). — Physiologische Wirkung: CHISTONI, *C.* **1910** II, 989.

[α-Phenoxy-propionsäure]-o-carbonsäure, α-[2-Carboxy-phenoxy]-propionsäure, Salicylsäure-O-α-propionsäure $C_{10}H_{10}O_5 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 69)*. *B.* Aus α-[2-Formyl-phenoxy]-propionsäure durch Oxydation mit Permanganat (v. AUWERS, *A.* **393**, 363).

2-[α-Acetoxy-propionyloxy]-benzoesäure, [α-Acetoxy-propionyl]-salicylsäure, Acetyllactyl-salicylsäure $C_{12}H_{12}O_6 = CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Salicylsäure und Acetylmilchsäurechlorid in Benzol bei Gegenwart von Dimethylanilin bei 35—40° (BAYER & Co., D. R. P. 283538; *C.* **1915** I, 1033; *Frdl.* **12**, 675). — F: 89°.

Borsäure-tris-[2-carboxy-phenylester], Bortrisalicylsäure $C_{21}H_{15}O_9B = (HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot O)_3B$ (?). Die im folgenden beschriebene Verbindung ist höchst wahrscheinlich identisch mit der im *Hptw., S. 85* als Bortrisalicylat $(HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O)_3B$ beschriebenen Verbindung von PICTET, GELEZNOFF (*B.* **36**, 2224). Eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln kann nur durch neue Experimente erbracht werden. — *B.* Aus Salicylsäure durch Verreiben mit Borsäuretrimethylester oder Borsäuretriäthylester in der Kälte (COHN, *P. C. H.* **52**, 483). — Platten (aus Benzol), Prismen (aus Xylol). Beginnt bei ca. 230° zu sintern, zersetzt sich oberhalb 250°. Löslich in heißem Nitrobenzol, unlöslich in Äther, Benzol, Aceton und Chloroform. — Wird durch Wasser sofort in Borsäure und Salicylsäure gespalten.

b) Derivate der Salicylsäure, die durch Veränderung der Carboxylgruppe bezw. durch Veränderung der Carboxylgruppe und der Hydroxylgruppe entstanden sind.

Salicylsäuremethylester (Gaultheriaöl, Wintergrünöl) $C_8H_8O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 70)*. *B.* Aus Salicylsäure und Borsäuretrimethylester bei längerem Kochen (COHN, *P. C. H.* **52**, 482). — F: —8,6° (TIMMERMANS, *C.* **1914** I, 618), —8,5° (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 139). Kp_{760}: 223,3° (korr.) (T.); Kp_{12}: 101° (v. AUWERS, *A.* **408**, 252); Kp_{10}: 95,0° (C. v. RECHENBERG, Einfache und fraktionierte Destillation, 2. Aufl. [Miltitz 1923], S. 297). $D_4^{19,4}$: 1,1851 (v. Au.); D_{15}^{20}: 1,1850 (DOBROSSERDOW, Ж. **43**, 123; *C.* **1911** I, 955); D_4^{25}: 1,1787; D_4^{75}: 1,1541; D_4^{100}: 1,1285 (J.). Oberflächenspannung zwischen —19,8° (44,2 dyn/cm) und +212,2° (19,8 dyn/cm): J. $n_\alpha^{19,1}$: 1,5315; $n_\beta^{19,1}$: 1,538; $n_\beta^{19,1}$: 1,5437; $n_\gamma^{19,1}$: 1,5692 (v. Au.). Dielektr.-Konst. bei 19,8°: 9,1 (λ = 60 cm) (Do.). Magnetische Susceptibilität: PASCAL,

A. ch. [8] **19**, 44, 50. Löslichkeit in Wasser bei 100°: 0,01 Mol/l (GIBBS, WILLIAMS, GALAJIKIAN, *Philippine J. Sci.* **8**, 26; *C.* **1913** II, 1047). Löst sich in ca. 8 Vol. 1n-Kalilauge (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 71). Verteilung zwischen Wasser und Ligroin: G., W., G., *Philippine J. Sci.* **8**, 8. Thermische Analyse des Systems mit Cineol: BELLUCCI, GRASSI, *G.* **43** II, 730. Dampfdruck von Lösungen in Benzol bei 75°: INNES, *Soc.* **113**, 417. Geschwindigkeit der Diffusion von Salicylsäuremethylester in Methanol und Benzol: THOVERT, *Ann. Physique* [9] **2**, 418. Absorptionsspektrum in Alkohol: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* **74**, 43; in Alkohol und alkoh. Natriumäthylat-Lösung: GIBBS, BRILL, *Philippine J. Sci.* **10**, 58; *C.* **1915** II, 393. Absorptionsspektrum in absol. Alkohol, verd. Alkohol, alkoh. Natriumäthylat-Lösung und alkoh. Salzsäure: GIBBS, PRATT, *Philippine J. Sci.* **8**, 43; *C.* **1913** II, 1045. Fluorescenzspektrum in Alkohol: L., v. E. — Über Färbungen, die durch Einw. von Luft auf Salicylsäuremethylester-Lösungen im Sonnenlicht oder durch Einw. von Wasserstoffperoxyd im Dunkeln auftreten, vgl. GIBBS, *Am. Soc.* **34**, 1197. Salicylsäuremethylester liefert bei der Einw. von Chlorsulfonsäure 2-Oxy-benzoesäuremethylester-sulfonsäure-(5)-chlorid (BAYER & Co., D. R. P. 264786; *C.* **1913** II, 1350; *Frdl.* **11**, 214). Geschwindigkeit der Verseifung durch Natronlauge bei 30°, durch Sodalösung bei 25° und durch Wasser bei 30° und bei 100°: GIBBS, WILLIAMS, GALAJIKIAN, *Philippine J. Sci.* **8**, 13; *C.* **1913** II, 1047. Geschwindigkeit der Verseifung durch Kalilauge in Äthylalkohol und Isoamylalkohol: ANDERSON, PIERCE, *J. phys. Chem.* **22**, 49. — Physiologische und toxische Wirkung: LEONE, *C.* **1917** I, 424, 425; vgl. a. P. J. HANZLIK, Actions and uses of the salicylates and cinchophen [London und Baltimore 1927]; A. ELLINGER in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 999. Insekticide Wirkung: BLAU, *C.* **1915** II, 481. — Prüfung auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 427; ALBRIGHT, *Am. Soc.* **39**, 820.

Natriumverbindung des Salicylsäuremethylesters. Hydrolyse der wäßr. Lösung bei 30°: GIBBS, WILLIAMS, GALAJIKIAN, *Philippine J. Sci.* **8**, 6; *C.* **1913** II, 1047. — $[(C_8H_7O_3)_3Ti]_2TiCl_6$. *B.* Aus 2—3 Mol Salicylsäuremethylester und 1 Mol Titantetrachlorid in siedendem Äther (ROSENHEIM, *B.* **48**, 449). Rubinrote Krystalle. Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft. — $ClTh(C_8H_7O_3)_3$. *B.* Aus Thoriumchlorid und 6 Mol Salicylsäuremethylester in siedendem Xylol (JANTSCH, URBACH, *Helv.* **2**, 500). Sehr hygroskopisches, mikrokrystallinisches Pulver. — $Cl_2Th(C_8H_7O_3)_2$. *B.* Aus Thoriumchlorid und 4 Mol Salicylsäuremethylester in siedendem Benzol (J., U., *Helv.* **2**, 499). Hygroskopische Nadeln. — $Cl_3ThC_8H_7O_3$. Zur Bildung vgl. J., U., *Helv.* **2**, 498. Hygroskopisch. — $C_8H_8O_3 + ThCl_4$(?). Vgl. dazu J., U., *Helv.* **2**, 498. — $Cl_3SnC_8H_7O_3$. *B.* Durch Erhitzen von Salicylsäuremethylester mit 0,5 Mol $SnCl_4$ (PFEIFFER, *A.* **398**, 161). Blättchen. Färbt sich bei 220° braun; F: 230°. Leicht löslich in warmem Salicylsäuremethylester, schwer in Alkohol. — $2C_8H_8O_3 + SnBr_4 + 2H_2O$. Tafeln. F: 67—68°; leicht löslich in Äther und Alkohol; zersetzt sich bei längerem Aufbewahren und bei der Einw. von Wasser (PF., *A.* **376**, 305). — $K[Fe(C_8H_7O_3)_4]$(?). Hellbraune, mikroskopische Nadeln. Unlöslich in Wasser; wird durch heißes Wasser zersetzt (WEINLAND, HERZ, *A.* **400**, 248). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol. Gelbliche Krystalle. F: ca. 80° (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **99**, 212).

2-Methoxy-benzoesäuremethylester, Methyläthersalicylsäuremethylester $C_9H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 71)*. *B.* Durch Erhitzen von Salicylsäuremethylester mit Natriummethylat und Methyljodid in Methanol (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1739). Aus der Natriumverbindung des Salicylsäuremethylesters durch Einw. von Dimethylsulfat in Methanol (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] **11**, 30). — Kp_{753}: 244—246° (SCHREINER, *A.* **197**, 18); Kp: 245—246° (GIBBS, PRATT, *Philippine J. Sci.* **8**, 42); Kp_{15}: 129—130° (W., S.); Kp_{11}: 127—127,5° (v. AUWERS, *A.* **408**, 253). D_4^{19}: 1,1571; $n_\alpha^{19,5}$: 1,5289; $n_D^{19,5}$: 1,534; $n_\beta^{19,5}$: 1,5479; $n_\gamma^{19,5}$: 1,5603 (v. AU.). Absorptionsspektrum in Alkohol und alkoh. Natriumäthylat-Lösung: G., P., *Philippine J. Sci.* **8**, 42; *C.* **1913** II, 1045. — Geschwindigkeit der Verseifung durch Natronlauge bei 30°: GIBBS, WILLIAMS, GALAJIKIAN, *C.* **1913** II, 1047. Bei der Einw. von Natrium auf ein Gemisch von 2-Methoxy-benzoesäuremethylester und Methylacetat erhält man nach Destillation 2-Methoxy-benzoylessigsäuremethylester und 4.6-Dioxo-2-[2-methoxy-phenyl]-5-[2-methoxy-benzoyl]-5.6-dihydro-pyran (Syst. No. 2568) (W., S.).

2-Äthoxy-benzoesäuremethylester, Äthyläthersalicylsäuremethylester $C_{10}H_{12}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 72)*. *B.* Durch Erhitzen von Salicylsäuremethylester mit Natriummethylat und Äthyljodid in Methanol (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1741). — Kp_{752}: 256—257° (SCHREINER, *A.* **197**, 18).

2-[β-Brom-äthoxy]-benzoesäuremethylester, [β-Brom-äthyläther]-salicylsäuremethylester $C_{10}H_{11}O_3Br = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol Salicylsäuremethylester durch Kochen mit 3 Mol Äthylenbromid und 1 Mol wäßrig-alkoholischer Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 448). — Tafeln (aus Alkohol). F: 37,5—38° (korr.). Kp_{20}: 186—188°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer in Wasser.

2-Propyloxy-benzoesäuremethylester, Propylăthersalicylsäuremethylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Salicylsäuremethylester mit Natriummethylat und Propyljodid in Methanol (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1742). — Kp_{45}: 157—163°.

2-Isopropyloxy-benzoesäuremethylester, Isopropyläthersalicylsäuremethylester $C_{11}H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 72)*. *B.* Durch Erhitzen von Salicylsäuremethylester mit Natriummethylat und Isopropyljodid in Methanol (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1743). — Kp_{16}: 140—145°.

2-Isoamyloxy-benzoesäuremethylester, Isoamyläthersalicylsäuremethylester $C_{13}H_{18}O_3 = C_5H_{11}\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 72)*. *B.* Durch Erhitzen von Salicylsäuremethylester mit Natriummethylat und Isoamyljodid in Methanol (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1744). — Kp_{14}: 160—164°.

2-Allyloxy-benzoesäuremethylester, Allyläthersalicylsäuremethylester $C_{11}H_{12}O_3 = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. Die von SCICHILONE (*G.* **12**, 449; *Hptw.*, *S. 72*) als 2-Allyloxy-benzoesäuremethylester beschriebene Verbindung ist nach CLAISEN (*B.* **45**, 3163) und CL., EISLEB (*A.* **401**, 69 Anm. 2) ein Gemisch. — *B.* Durch Kochen von Salicylsäuremethylester mit Allylbromid und Kaliumcarbonat in Aceton (CL., EI.). Durch Erhitzen von Salicylsäuremethylester mit Natriummethylat und Allyljodid in Methanol (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1745). — Kp_{30}: 163° (C., D.); Kp_{12}: 143° (CL., EI.). D^{15}: 1,118 (CL., EI.). — Lagert sich beim Erhitzen in 2-Oxy-3-allyl-benzoesäuremethylester um (CL., EI.).

2-Benzyloxy-benzoesäuremethylester, Benzyläthersalicylsäuremethylester $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 72)*. *B.* Durch Erhitzen von Salicylsäuremethylester mit Natriummethylat und Benzylchlorid in Methanol (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1745). — Prismen. F: 46—47°. Kp_{15}: 215—217°.

2-Acetoxy-benzoesäuremethylester, Acetylsalicylsäuremethylester $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 73)*. F: 51—52°; Kp_9: 134—136° (SACHSE & Co., D. R. P. 288952; *C.* **1916** I, 87). Absorptionsspektrum in Alkohol: GIBBS, BRILL, *C.* **1915** II, 393. — Gibt beim Erhitzen mit Natrium auf 165—175° 2.4-Dioxo-chroman (PAULY, LOCKEMANN, *B.* **48**, 31). — Verwendung als Lösungsmittel und Fixierungsmittel für Riechstoffe: S. & Co.

2-Chloracetoxy-benzoesäuremethylester, Chloracetyl-salicylsäuremethylester $C_{10}H_9O_4Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Salicylsäuremethylester, Chloracetylchlorid und Dimethylanilin unter Kühlung (HAHN, LOOS, *B.* **51**, 1439). Aus Salicylsäuremethylester durch Erhitzen mit Chloressigsäure und Phosphortrichlorid und nachfolgendes Behandeln mit Dimethylanilin in der Kälte (H., L.). — Krystalle. F: 62°. Kp_{20}: 195—200°. — Liefert bei der Einw. von Diäthylamin Diäthylaminoessigsäure-diäthylamid.

2-Phenacetoxy-benzoesäuremethylester, Phenacetylsalicylsäuremethylester $C_{16}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Salicylsäuremethylester, Phenylessigsäure und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von einem Tropfen konz. Schwefelsäure (PAULY, LOCKEMANN, *B.* **48**, 32). — F: ca. 50°. Kp_3: 166—168°. — Gibt beim Erhitzen mit Natrium auf 160—165° 2.4-Dioxo-3-phenyl-chroman (Syst. No. 2483).

Oxalsäure-bis-[2-carbomethoxy-phenylester], Oxalyldisalicylsäuredimethylester $C_{18}H_{14}O_8 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Salicylsäuremethylester und Oxalylchlorid bei Gegenwart von Pyridin in der Kälte (ADAMS, GILMAN, *Am. Soc.* **37**, 2719). — Nadeln (aus Benzol). F: 158°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer in Methanol.

Kohlensäure-[β-diäthylamino-äthylester]-[2-carbomethoxy-phenylester], Salicylsäuremethylester-O-carbonsäure-[β-diäthylamino-äthylester] $C_{15}H_{21}O_5N = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Salicylsäuremethylester-O-carbonsäurechlorid und β-Diäthylamino-äthylalkohol in Benzol (EINHORN, ROTHLAUF, *A.* **382**, 259; EI., D. R. P. 224108; *C.* **1910** II, 518; *Frdl.* **10**, 1089). — Öl. — $C_{15}H_{21}O_5N + HBr$. Nädelchen (aus Aceton + Äther). F: 127—130°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, sehr wenig in Äther und Benzol.

Kohlensäure-[2-carbomethoxy-phenylester]-chlorid, Chlorformyl-salicylsäuremethylester, Salicylsäuremethylester-O-carbonsäurechlorid $C_9H_7O_4Cl = ClOC\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Salicylsäuremethylester und Phosgen bei Gegenwart von Chinolin in Benzol in der Kälte (EINHORN, v. BAGH, *B.* **43**, 329; EI., D. R. P. 224108; *C.* **1910** II, 518; *Frdl.* **10**, 1088). — Prismen. F: 24°. Kp_{20}: 141—147°.

Kohlensäure-[2-carbomethoxy-phenylester]-amid, Carbaminylsalicylsäuremethylester, Salicylsäuremethylester-O-carbonsäureamid $C_9H_9O_4N = H_2N\cdot OC\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Salicylsäuremethylester-O-carbonsäurechlorid und Ammoniak in Äther unter Kühlung (EINHORN, v. BAGH, *B.* **43**, 330). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 145°.

Löslich in Methanol, Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Äther. — Wird durch Sodalösung und Pyridin zersetzt. Liefert mit Formaldehyd in Wasser beim Einleiten von Chlorwasserstoff unter Kühlung Salicylsäuremethylester-O-carbonsäure-bis-chlormethyl-amid.

Kohlensäure-[2-carbomethoxy-phenylester]-diäthylamid, Salicylsäuremethylester-O-carbonsäure-diäthylamid $C_{13}H_{17}O_5N = (C_2H_5)_2N\cdot OC\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Salicylsäuremethylester-O-carbonsäurechlorid und Diäthylamin in Äther (EINHORN, v. BAGH, *B.* **43**, 330). — Hellgelbes, im Vakuum destillierbares Öl. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Kohlensäure-[2-carbomethoxy-phenylester]-bis-chlormethyl-amid, Salicylsäuremethylester-O-carbonsäure-bis-chlormethyl-amid $C_{11}H_{11}O_4NCl_2 = (CH_2Cl)_2N\cdot OC\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Salicylsäuremethylester-O-carbonsäureamid und wäßr. Formaldehyd-Lösung beim Einleiten von Chlorwasserstoff unter Kühlung (EINHORN, v. BAGH, *B.* **43**, 331). — Prismen (aus Essigester). F: 75—76°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform, sehr wenig in Wasser und Gasolin. — Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft. Gibt bei der Einw. von Piperidin in der Kälte Salicylsäuremethylester und Piperidin-N-carbonsäure-piperidinomethylamid $C_5H_{10}N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot NC_5H_{10}$ (Syst. No. 3038).

Kohlensäure-[2-carbomethoxy-phenylester]-ureid, Allophansäure-[2-carbomethoxy-phenylester], Salicylsäuremethylester-O-carbonsäureureid $C_{10}H_{10}O_5N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot OC\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man behandelt Salicylsäuremethylester-O-carbonsäurechlorid mit Cyanamid und Natronlauge und läßt das Reaktionsgemisch in Salzsäure einfließen (MERCK, D. R. P. 248164; *C.* **1912** II, 210; *Frdl.* **11**, 892). — Nadeln (aus Alkohol). Zerfällt bei 175° in Salicylsäuremethylester und Cyanursäure.

2-Diäthylaminoacetoxy-benzoesäuremethylester, Diäthylaminoacetyl-salicylsäuremethylester $C_{14}H_{19}O_4N = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man führt Chloracetyl-salicylsäuremethylester durch Umsetzung mit Natriumjodid in Aceton in Jodacetyl-salicylsäuremethylester über und setzt diesen mit Diäthylamin in Äther unter Kühlung um (HAHN, LOOS, *B.* **51**, 1440). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 58—59°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Essigester, schwer in Wasser und Ligroin. — $C_{14}H_{19}O_4N + HCl$. Krystalle (aus Essigester). F: 131°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Aceton. — Pikrat $C_{14}H_{19}O_4N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 147°. Leicht löslich in Wasser, Aceton und Chloroform.

Salicylsäureäthylester $C_9H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 73)*. Kp: 231,2° (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 139); Kp_{12}: 107,5—108,5° (v. AUWERS, *A.* **408**, 253). $D_4^{14,4}$: 1,1355 (v. AU.); $D_{15}^{19,5}$: 1,1317 (DOBROSSERDOW, Ж. **43**, 123; *C.* **1911** I, 955); D_4^{25}: 1,1298; D_4^{60}: 1,1053; D_4^{90}: 1,0806 (J.); D^{45}: 1,106 (THOLE, *Soc.* **97**, 2601). Viscosität bei 45°: 0,01772 g/cmsec (TH.). Oberflächenspannung zwischen 0° (39,1 dyn/cm) und 212,5° (19,1 dyn/cm): J. $n_\alpha^{14,4}$: 1,5198; $n_D^{14,4}$: 1,525; $n_\beta^{14,4}$: 1,5404; $n_\gamma^{14,4}$: 1,5547 (v. AU.). Dielektr.-Konst. bei 20,1°: 8,2 (λ = 60 cm) (Do.). Elektrische Doppelbrechung: LEISER, *Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.* No. 4 [1910], S. 70. — $[(C_9H_9O_3)_3Ti]_2TiCl_6$. *B.* Aus 2—3 Mol Salicylsäureäthylester und 1 Mol Titantetrachlorid in siedendem Äther (ROSENHEIM, SINGER, *B.* **48**, 449; vgl. DILTHEY, *A.* **344**, 338). — Purpurrote Krystalle. Sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit. — $Cl_4SnC_9H_{10}O_3$. *B.* Durch Erwärmen von Salicylsäureäthylester mit Zinntetrachlorid (PFEIFFER, *A.* **398**, 162). An der Luft unbeständige Blättchen. F: ca. 220°. Leicht löslich in Alkohol und warmem Pyridin, schwer in warmem Benzol.

2-Methoxy-benzoesäureäthylester, Methyläthersalicylsäureäthylester $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 74)*. Kp_{752}: 246—248° (SCHREINER, *A.* **197**, 18); Kp_{12}: 135° bis 136° (v. AUWERS, *A.* **408**, 253). $D_4^{14,85}$: 1,1156; $n_\alpha^{14,85}$: 1,5191; $n_D^{14,85}$: 1,524; $n_\beta^{14,85}$: 1,5369; $n_\gamma^{14,85}$: 1,5486 (v. AU.).

2-Allyloxy-benzoesäureäthylester, Allylätherssalicylsäureäthylester $C_{12}H_{14}O_3 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Kaliumverbindung des Salicylsäureäthylesters durch Einw. von Allylbromid (CLAISEN, *B.* **45**, 3164). — Kp_{15}: 153°. — Wird durch 1-stdg. Erhitzen auf 230° zu 3-Allyl-salicylsäureäthylester umgelagert (CL., *B.* **45**, 3165; D. R. P. 268099; *C.* **1914** I, 308; *Frdl.* **11**, 181). Liefert bei kurzem Kochen mit 30%iger methylalkoholischer Kalilauge Allylätherssalicylsäure.

2-Acetoxy-benzoesäureäthylester, Acetylsalicylsäureäthylester $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 75)*. *B.* Aus Acetylsalicylsäurechlorid und Alkohol in Gegenwart von Chinolin (WOLFFENSTEIN, ZELTNER, *B.* **46**, 584). — Kp_{15}: 148—150°; D^{15}: 1,1566; Löslichkeit in verd. Alkohol: SACHSSE & Co., D. R. P. 288952; *C.* **1916** I, 87. — Verwendung als Lösungsmittel und Fixierungsmittel für Riechstoffe: S. & Co.

2 - Chloracetoxy - benzoesäureäthylester, Chloracetyl - salicylsäureäthylester $C_{11}H_{11}O_4Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (HAHN, LOOS, *B.* 51, 1441). — Krystalle (aus Alkohol). F: 67°. Kp_{25}: 130°.

2-Acetoxy-benzoesäure-[β-brom-äthylester], Acetylsalicylsäure-[β-brom-äthylester] $C_{11}H_{11}O_4Br = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Aus Acetylsalicylsäurechlorid und β-Brom-äthylalkohol in Pyridin in der Kälte (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* 21, 451). — Tafeln und Prismen (aus Alkohol). F: 62—62,5° (korr.). $Kp_{0,7}$: 150—160°. Leicht löslich in Äther und Benzol.

2-[4-Nitro-benzoyloxy]-benzoesäureäthylester, [4-Nitro-benzoyl]-salicylsäureäthylester $C_{16}H_{13}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Salicylsäureäthylester und 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin (EINHORN, v. BAGH, *B.* 43, 329). — Gelbliche Täfelchen und Würfel (aus Benzol). F: 107—108°. Löslich in Benzol, weniger löslich in Methanol und Alkohol. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure [4-Amino-benzoyl]-salicylsäureäthylester.

Kohlensäure-[β-diäthylamino-äthylester]-[2-carbäthoxy-phenylester], Salicylsäureäthylester-O-carbonsäure-[β-diäthylamino-äthylester] $C_{16}H_{23}O_5N = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Salicylsäureäthylester-O-carbonsäurechlorid und β-Diäthylamino-äthylalkohol in Benzol (EINHORN, ROTHLAUF, *A.* 382, 258). — Gelbliches Öl. — Gibt bei zweimaliger Destillation im Vakuum [β-Diäthylamino-äthyläther]-salicylsäureäthylester. — $C_{16}H_{23}O_5N + HCl$. Krystalle (aus Essigester). Erweicht beim Erhitzen; F: 87°; leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Gasolin (EI., D. R. P. 224108; *C.* 1910 II, 518; *Frdl.* 10, 1089). — $C_{16}H_{23}O_5N + HBr$. Mikrokrystallinisch (aus Aceton). F: 106—108° (EI., R.).

Kohlensäure - [2 - carbäthoxy - phenylester] - chlorid, Chlorformylsalicylsäureäthylester, Salicylsäureäthylester-O-carbonsäurechlorid $C_{10}H_9O_4Cl = ClOC \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Salicylsäureäthylester und Phosgen in Benzol bei Gegenwart von Chinolin in der Kälte (EINHORN, ROTHLAUF, *A.* 382, 258; EI., D. R. P. 224108; *C.* 1910 II, 518; *Frdl.* 10, 1088). — Kp_{12}: 144°.

[Phenoxyessigsäure-o-carbonsäure]-diäthylester, 2-Carbäthoxy-phenoxyessigsäureäthylester, Salicylsäureäthylester-O-essigsäureäthylester $C_{13}H_{16}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 75)*. *B.* Aus Salicylsäureäthylester und Chloressigsäureäthylester beim Kochen mit Natriumäthylat in Alkohol (MERRIMAN, *Soc.* 99, 911). — Kp_{25}: 190—193°.

[(α-Phenoxy-propionsäure)-o-carbonsäure]-diäthylester, α-[2-Carbäthoxy-phenoxy]-propionsäureäthylester, Salicylsäureäthylester-O-α-propionsäureäthylester $C_{14}H_{18}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 75)*. *B.* Aus Salicylsäure-O-α-propionsäure durch Einw. von alkoh. Schwefelsäure (v. AUWERS, *A.* 393, 363). — Kp_{17-18}: 192—194°. — Einw. von Natrium in Benzol-Lösung: v. AU.

2-[β-Diäthylamino-äthoxy]-benzoesäureäthylester, [β-Diäthylamino-äthyläther]-salicylsäureäthylester $C_{15}H_{23}O_3N = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Salicylsäureäthylester-O-carbonsäure-[β-diäthylamino-äthylester] bei zweimaliger Destillation im Vakuum (EINHORN, ROTHLAUF, *A.* 382, 259). — Gelbes Öl. Kp_{10}: 179—180°. — **Hydrochlorid.** Nadeln (aus Essigester). F: 112°.

2-Diäthylaminoacetoxy-benzoesäureäthylester, Diäthylaminoacetyl-salicylsäureäthylester $C_{15}H_{21}O_4N = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man führt Chloracetyl-salicylsäureäthylester durch Einw. von Natriumjodid in Aceton in Jodacetylsalicylsäureäthylester über und setzt diesen in Äther unter Kühlung mit Diäthylamin um (HAHN, LOOS, *B.* 51, 1441). — Kp_{11}: 136—146°. — $2C_{15}H_{21}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 161—162°. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. — **Pikrat** $C_{15}H_{21}O_4N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 138°.

2-Acetoxy-benzoesäurepropylester, Acetylsalicylsäurepropylester $C_{12}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Kp_5: 146—147°; D^{15}: 1,1273; Löslichkeit in verd. Alkohol: SACHSSE & Co., D. R. P. 288952; *C.* 1916 I, 87. — Verwendung als Lösungsmittel und Fixierungsmittel für Riechstoffe: S. & Co.

Salicylsäure-[β.β.β-trichlor-isopropylester] $C_{10}H_9O_3Cl_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CCl_3$. *B.* Man erhitzt Salicylsäure mit β.β.β-Trichlor-isopropylalkohol und Zinkchlorid auf 100—110° (WOLFFENSTEIN, D. R. P. 267381; *C.* 1914 I, 89; *Frdl.* 11, 903). — Ölige Flüssigkeit. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. — Gibt mit $FeCl_3$ eine rötliche Färbung.

2-Acetoxy-benzoesäure-[β.β.β-trichlor-isopropylester], Acetylsalicylsäure-[β.β.β-trichlor-isopropylester] $C_{12}H_{11}O_4Cl_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CCl_3$. *B.* Aus Acetylsalicylsäurechlorid und β.β.β-Trichlor-isopropylalkohol in Benzol bei Gegenwart von Dimethylanilin auf dem Wasserbad (WOLFFENSTEIN, ZELTNER, *B.* 46, 585; W., D. R. P. 258888; *C.* 1913 I, 1642; *Frdl.* 11, 901). Aus Salicylsäure-[β.β.β-trichlor-isopropylester] durch Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 160—180° (W., D. R. P. 276809; *C.* 1914 II, 552; *Frdl.* 12, 676). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: ca. 65°. Löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr wenig löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Destillieren.

Salicylsäure-[β.β.β-trichlor-tert.-butylester] $C_{11}H_{11}O_3Cl_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CCl_3$. *B.* Aus Salicylsäurechlorid durch Erhitzen mit Acetonchloroform auf 120—140° (WOLFFENSTEIN, D. R. P. 267381; *C.* 1914 I, 89; *Frdl.* 11, 903). — Krystalle (aus Ligroin). F: ca. 81—82°. Kp: ca. 170° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

Salicylsäure-[β.β.β-tribrom-tert.-butylester] $C_{11}H_{11}O_3Br_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CBr_3$. *B.* Aus Salicylsäure durch Erhitzen mit 1.1.1-Tribrom-2-methyl-propanol-(2) und Zinkchlorid auf 100—110° (WOLFFENSTEIN, D. R. P. 267381; *C.* 1914 I, 89; *Frdl.* 11, 903). — F: 90—91°.

2-Acetoxy-benzoesäure-[β.β-dichlor-tert.-butylester], Acetylsalicylsäure-[β.β-dichlor-tert.-butylester] $C_{13}H_{14}O_4Cl_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CHCl_2$. *B.* Aus Acetylsalicylsäurechlorid durch Erhitzen mit 1.1-Dichlor-2-methyl-propanol-(2) in Benzol bei Gegenwart von Bariumcarbonat (WOLFFENSTEIN, D. R. P. 258888; *C.* 1913 I, 1642; *Frdl.* 11, 901). — Öl.

2-Acetoxy-benzoesäure-[β.β.β-trichlor-tert.-butylester], Acetylsalicylsäure-[β.β.β-trichlor-tert.-butylester] $C_{13}H_{13}O_4Cl_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CCl_3$. *B.* Aus Acetylsalicylsäurechlorid und Acetonchloroform in Gegenwart von Bariumcarbonat durch Erhitzen auf 140° (WOLFFENSTEIN, ZELTNER, *B.* 46, 585) oder in Gegenwart von Chinolin oder Calciumcarbonat in siedendem Toluol (W., D. R. P. 245533, 246383; *C.* 1912 I, 1521, 1678; *Frdl.* 10, 1112, 1113). Aus Salicylsäure-[β.β.β-trichlor-tert.-butylester], Acetanhydrid und Natriumacetat bei 160—180° (W., D. R. P. 276809; *C.* 1914 II, 552; *Frdl.* 12, 676). — Nadeln. F: ca. 55—57°. Kp_{16}: ca. 180° (geringe Zersetzung). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

2-Acetoxy-benzoesäure-[β.β.β-tribrom-tert.-butylester], Acetylsalicylsäure-[β.β.β-tribrom-tert.-butylester] $C_{13}H_{13}O_4Br_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CBr_3$. *B.* Aus Acetylsalicylsäurechlorid durch Kochen mit 1.1.1-Tribrom-2-methyl-propanol-(2) in Benzol bei Gegenwart von Bariumcarbonat (WOLFFENSTEIN, D. R. P. 258888; *C.* 1913 I, 1642; *Frdl.* 11, 901). Aus Salicylsäure-[β.β.β-tribrom-tert.-butylester], Acetanhydrid und Natriumacetat bei 160—180° (W., D. R. P. 276809; *C.* 1914 II, 552; *Frdl.* 12, 676). — Krystalle (aus Alkohol). F: 84° bezw. 90°. Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

2-Propionyloxy-benzoesäure-[β.β.β-trichlor-tert.-butylester], Propionylsalicylsäure-[β.β.β-trichlor-tert.-butylester] $C_{14}H_{15}O_4Cl_3 = C_2H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CCl_3$. *B.* Aus Salicylsäure-[β.β.β-trichlor-tert.-butylester], Propionsäureanhydrid und Natriumacetat bei ca. 180° (WOLFFENSTEIN, D. R. P. 276810; *C.* 1914 II, 552; *Frdl.* 12, 677). — Krystalle (aus Ligroin oder Alkohol). F: 51—52°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

Salicylsäureisoamylester $C_{12}H_{16}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$ (*vgl. S. 76*). $D_{15}^{19,4}$: 1,0475; Dielektr.-Konst. bei 19,9°: 5,4 (λ = 60 cm) (DOBROSSERDOW, Ж. 43, 123; *C.* 1911 I, 955).

2-Acetoxy-benzoesäureisoamylester, Acetylsalicylsäureisoamylester $C_{14}H_{18}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. Kp_{10}: 174—175°; D^{15}: 1,0835; Löslichkeit in verd. Alkohol: SACHSE & Co., D. R. P. 288952; *C.* 1916 I, 87. — Verwendung als Lösungsmittel und Fixierungsmittel für Riechstoffe: S. & Co.

Salicylsäureallylester $C_{10}H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Salicylsäure, Allylalkohol und Schwefelsäure oder aus salicylsaurem Kalium und Allyljodid in Allylalkohol in der Hitze (AGFA, D. R. P. 244208; *C.* 1912 I, 867; *Frdl.* 10, 1110). — Kräuterartig riechende Flüssigkeit. Kp: 247—250°; Kp_5: 105—106°. D^{15}: 1,1000. — Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine violette Färbung.

2-Methoxy-benzoesäure-l-menthylester, Methyläthersalicylsäure-l-menthylester $C_{18}H_{26}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$ (*S. 76*). *B.* Aus 2-Methoxy-benzoylchlorid durch Erhitzen mit l-Menthol auf 180° (COHEN, DUDLEY, *Soc.* 97, 1739). — Krystalle (aus Alkohol). F: 42°. Kp_{12}: 226°. D_4^{20}: 1,045 (unterkühlt); D_4^{100}: 0,9823. $[\alpha]_D^{20}$: —51,08° (unterkühlt); $[\alpha]_D^{100}$: —53,37°.

2-Äthoxy-benzoesäure-l-menthylester, Äthylläthersalicylsäure-l-menthylester $C_{19}H_{28}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Man führt 2-Äthoxy-benzoesäure in das Chlorid über und erhitzt dieses mit l-Menthol auf 100° (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1741). — Prismen (aus Alkohol). F: 52—53°. D_4^{100}: 0,9641. $[\alpha]_D^{100}$: —51,75°.

2-Propyloxy-benzoesäure-l-menthylester, Propylläthersalicylsäure-l-menthylester $C_{20}H_{30}O_3 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus 2-Propyloxy-benzoylchlorid durch Erhitzen mit l-Menthol (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1742). — Blättchen (aus Methanol). F: 40—41°; D_4^{20}: 1,019 (unterkühlt); D_4^{100}: 0,9589 (C., D.). $[\alpha]_D^{20}$: —53,5° (unterkühlt); $[\alpha]_D^{100}$: —56,63° (unverdünnt) (C., D.); $[\alpha]_D$: —59,8° (in CS_2; c = 5); Rotationsdispersion der Lösung in CS_2: KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 54.

2-Isopropyloxy-benzoesäure-l-menthylester, Isopropylläthersalicylsäure-l-menthylester $C_{20}H_{30}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Man führt 2-Isopropyloxy-benzoesäure in das Chlorid über und erhitzt dieses mit l-Menthol (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1743). — Wurde nicht rein erhalten. Kp_9: 205—212° (geringe Zersetzung). D_4^{20}: 1,034; D_4^{100}: 0,9766. $[\alpha]_D^{20}$: —53,1°; $[\alpha]_D^{100}$: —56,5°.

2-Isoamyloxy-benzoesäure-l-menthylester, Isoamylläthersalicylsäure-l-menthylester $C_{22}H_{34}O_3 = C_5H_{11}\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Man führt die aus 2-Isoamyloxy-benzoesäuremethylester erhaltene 2-Isoamyloxy-benzoesäure in das Chlorid über und erhitzt dieses mit l-Menthol (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1744). — Bräunliche, zähe Flüssigkeit. D_4^{20}: 1,003; D_4^{100}: 0,9442. $[\alpha]_D^{20}$: —54,01°; $[\alpha]_D^{100}$: —56,69°.

2-Allyloxy-benzoesäure-l-menthylester, Allylläthersalicylsäure-l-menthylester $C_{20}H_{28}O_3 = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Man führt 2-Allyloxy-benzoesäure in das Chlorid über und erhitzt dieses mit l-Menthol (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1745). — Blättchen (aus Alkohol). F: 61—62°. D_4^{100}: 0,9689. $[\alpha]_D^{100}$: —55,35°.

2-Benzyloxy-benzoesäure-l-menthylester, Benzylläthersalicylsäure-l-menthylester $C_{24}H_{30}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Man führt 2-Benzyloxy-benzoesäure in das Chlorid über und erhitzt dieses mit l-Menthol (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1745). — Wurde nicht rein erhalten. D_4^{20}: 1,142; D_4^{100}: 1,083. $[\alpha]_D^{20}$: —47,1°; $[\alpha]_D^{100}$: —44,5°.

2-Acetoxy-benzoesäure-l-menthylester, Acetylsalicylsäure-l-menthylester $C_{19}H_{26}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Durch Acetylierung von Salicylsäure-l-menthylester, am besten durch Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 160° bis 180° (Kontor chemischer Präparate ALEXANDER, D. R. P. 244787; *C.* **1912** I, 1064; *Frdl.* **10**, 1114). — Zähe Flüssigkeit. Kp_{14}: 212—215°. D^{15}: 1,0635.

Salicylsäurefenchylester $C_{17}H_{22}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus Salicylsäuremethylester durch Erwärmen mit Fenchylalkohol und Natriummethylat in Methanol oder aus Salicylsäure durch Erhitzen mit Fenchylalkohol (Chem. Fabr. v. KERESZTY, WOLF & Co., D. R. P. 253756; *C.* **1913** I, 82; *Frdl.* **11**, 905). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: oberhalb 51°. Ist triboluminescent.

Salicylsäurephenylester, Salol $C_{13}H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_5$ (*S. 76*). Krystallisiert in 3 Modifikationen; Schmelzpunkt der stabilen Modifikation: 42,0°; der 2. Modifikation: 38,8°; der 3. Modifikation, die durch Abkühlen von flüssigem Salol auf —20° entsteht: 28,5° (TAMMANN, *Ph. Ch.* **29**, 71). Druckabhängigkeit des Schmelzpunkts bei 1—3000 kg/cm²: DENECKE, *Z. anorg. Ch.* **108**, 9, 12. Abhängigkeit des Schmelzpunkts von der Größe der Krystalle: PAWLOW, Ж. **40**, 1029; **42**, 879; *Ph. Ch.* **65**, 6; **74**, 562. Krystallisationsgeschwindigkeit der drei Modifikationen: T.; vgl. auch NACKEN, *C.* **1916** I, 521. Keimbildungsgeschwindigkeit: OTHMER, *Z. anorg. Ch.* **91**, 220; KORNFELD, *M.* **37**, 614; vgl. OSTWALD, *Ph. Ch.* **22**, 290; DENECKE, *Z. anorg. Ch.* **108**, 6. Unterkühlung von auf Wasser ausgebreiteten dünnen Salol-Schichten: LABROUSTE, *C. r.* **159**, 307. Zur Unterkühlung von Salol vgl. ferner NASINI, BRESCIANI, *G.* **43** II, 307. Kp_{12}: 173°; D_4^{20}: 1,1697 (unterkühlt); D_4^{50}: 1,1553; $D_4^{?}$: 1,1330; Oberflächenspannung zwischen 0° (45,7 dyn/cm) (unterkühlt) und 211,6° (26,3 dyn/cm): JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 140. Magnetische Doppelbrechung: COTTON, MOUTON, *A. ch.* [8] **28**, 219. 100 g gesättigte wäßrige Lösung enthalten bei 25° 0,015 g Salol (SEIDELL, *Am. Soc.* **31**, 1166). Bei 20—25° lösen 100 g Wasser 0,04 g Salol, 100 g Pyridin ca. 380 g Salol (DEHN, *Am. Soc.* **39**, 1401). Thermische Analyse des binären Systems mit der α-Modifikation der Chloressigsäure (Eutektikum bei 26,12° und 77,08 Gew.-% Salol); mit der β-Modifikation der Chloressigsäure (Eutektikum bei 25,40° und 74,34 Gew.-% Salol); des ternären Systems mit der α-Modifikation und der β-Modifikation der Chloressigsäure: MAMELI, MANNESSIER, *G.* **43** II, 604. Thermische Analyse des Systems mit Trichloressigsäure: KENDALL, BOOGE, *Am. Soc.* **38**, 1724; mit Chloralhydrat (Eutektikum bei 17° und 61 Gew.-% Salol): BELLUCCI, *R. A. L.* [5] **21** II, 612; *G.* **43** I, 523; mit Sulfonal (Eutektikum bei 34° und ca. 92 Gew.-% Salol): QUERCIGH, CAVAGNARI, *C.* **1913** I, 560; BIANCHINI, *R. A. L.* [5] **23** I, 612; mit Urethan

(Eutektikum bei 29° und 86 Gew.-% Salol): Bʀ.; mit Menthol (Eutektikum bei 28° und 45 Gew.-% Salol): Bʀ.; mit Thymol (Eutektikum bei 13° und 66 Gew.-% Salol): Bʀ.; mit β-Naphthol (Eutektikum bei ca. 34° und ca. 90 Gew.-% Salol): Bʀ.; Q., C.; Bɪ.; mit Guajacol (Eutektikum bei 3° und 53 Gew.-% Salol): Bʀ.; mit Phenacetin: Q., C.; mit Cineol: Bʀ., Gʀᴀssɪ, *G.* **43** II, 730; mit Antipyrin: Q., C.; Bʀ. Geschwindigkeit der Diffusion von Salol in Methanol: Tʜᴏᴠᴇʀᴛ, *Ann. Physique* [9] **2**, 418. Absorptionsspektrum in Alkohol: Lᴇʏ, v. Eɴɢᴇʟʜᴀʀᴅᴛ, *Ph. Ch.* **74**, 43; L., *C.* **1919** I, 947; Fluorescenzspektrum in Alkohol: L., v. E. Einfluß dünner, auf Wasser ausgebreiteter Schichten auf die Potentialdifferenz zwischen Wasser und Luft: Gᴜʏᴏᴛ, *C. r.* **159**, 310; *Ann. Physique* [10] **2**, 602. — Bei der Einw. von Benzamidin in siedendem Alkohol erhält man N-Salicoyl-benzamidin und 2.4-Diphenyl-6-[2-oxy-phenyl]-1.3.5-triazin (Tɪᴛʜᴇʀʟᴇʏ, Hᴜɢʜᴇs, *Soc.* **99**, 1499). Liefert beim Erhitzen mit N-Phenyl-benzamidin auf 110° 4-Oxo-2-phenyl-5.6-benzo-1.3-oxazin

$C_6H_4\langle{}^{CO\cdot N}_{O—\overset{\|}{C}\cdot C_6H_5}$ und andere Produkte (Tɪᴛʜᴇʀʟᴇʏ, *Soc.* **97**, 205). — Gibt mit Formaldehyd in Gegenwart von Schwefelsäure eine (nicht charakteristische) rosa Färbung (Mᴄ Cʀᴀᴇ, *C.* **1912** I, 95). — Prüfung auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 529. — Bestimmung neben Phenacetin: Eᴍᴇʀʏ, Sᴘᴇɴᴄᴇʀ, Lᴇ Fᴇʙᴠʀᴇ, *C.* **1915** II, 812. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{13}H_{10}O_3 + C_6H_3O_6N_3$. Gelbliche Nadeln. F: 85° (Sᴜᴅʙᴏʀᴏᴜɢʜ, Bᴇᴀʀᴅ, *Soc.* **99**, 212).

2-Methoxy-benzoesäurephenylester, Methyläthersalicylsäurephenylester $C_{14}H_{12}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_5$ *(S. 78)*. *B.* Aus Methyläthersalicylsäure, Phenol und Phosphoroxychlorid bei 75° (Tɪᴛʜᴇʀʟᴇʏ, Hᴜɢʜᴇs, *Soc.* **99**, 1506).

Salicylsäure-[4-chlor-3-methyl-phenylester] $C_{14}H_{11}O_3Cl = HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_3Cl\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Salicylsäure mit 6-Chlor-3-oxy-toluol und Phosphoroxychlorid auf 150° (v. Wᴀʟᴛʜᴇʀ, Zɪᴘᴘᴇʀ, *J. pr.* [2] **91**, 399). — Nadeln (aus Alkohol). F: 74°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Methanol und Äther. — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-methylalkoholische Natronlauge: v. W., Z.

Salicylsäurebenzylester $C_{14}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ *(S. 80)*. $D_{4}^{21,3}$: 1,1755; Dielektr.-Konst. bei 20,1°: 4,1 (λ = 60 cm) (Dᴏʙʀᴏssᴇʀᴅᴏᴡ, Ж. **43**, 123; *C.* **1911** I, 955). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{14}H_{12}O_3 + 2\,C_6H_3O_6N_3$. Gelbliche Nadeln. F: 89° (Sᴜᴅʙᴏʀᴏᴜɢʜ, Bᴇᴀʀᴅ, *Soc.* **99**, 212).

Salicylsäure-[4-nitro-benzylester] $C_{14}H_{11}O_5N = HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus salicylsaurem Natrium und 4-Nitro-benzylbromid in siedendem 63%igem Alkohol (Lʏᴍᴀɴ, Rᴇɪᴅ, *Am. Soc.* **39**, 704). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 96,3°.

2-Acetoxy-benzoesäure-[4-nitro-benzylester], Acetylsalicylsäure-[4-nitro-benzylester] $C_{16}H_{13}O_6N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ [1]. *B.* Man kocht 4-Nitro-benzylbromid mit acetylsalicylsaurem Natrium in 63%igem Alkohol (Lʏᴏɴs, Rᴇɪᴅ, *Am. Soc.* **39**, 1738). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 90—90,5°.

Salicylsäure-β-naphthylester, Betol $C_{17}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_7$ *(S. 80)*. Über das Vorkommen verschiedener Modifikationen vgl. Tᴀᴍᴍᴀɴɴ, *Ph. Ch.* **29**, 72; Sᴄʜᴀᴜᴍ, *A.* **462**, 205. — F: 95° (Sᴛᴀʀɪɴᴋᴇᴡɪᴛsᴄʜ, Tᴀᴍᴍᴀɴɴ, *Ph. Ch.* **85**, 574). Druckabhängigkeit des Schmelzpunkts bei 1—3000 kg/cm²: Dᴇɴᴇᴄᴋᴇ, *Z. anorg. Ch.* **108**, 9. Keimbildungsgeschwindigkeit: Oᴛʜᴍᴇʀ, *Z. anorg. Ch.* **91**, 233, 244; vgl. D., *Z. anorg. Ch.* **108**, 6. Kondensation von übersättigten Dämpfen: St., T. Dichte des festen Betols zwischen 2° und 29°, sowie Dichte der Schmelze zwischen 55° und 96°: Bʟᴏᴄᴋ, *Ph. Ch.* **78**, 400. Volumenänderung beim Schmelzen unter Atmosphärendruck: 0,0708 cm³/g (Bʟ.). Spezifische Wärme von krystallisiertem Betol zwischen +76,8° und +19,3°: 0,2962 cal/g; zwischen —81,1° und —190,4°: 0,1414 cal/g; der unterkühlten Schmelze zwischen +87,4° und +19,4°: 0,3722 cal/g; zwischen —81,1° und —190,4°: 0,1445 cal/g (Nᴇʀɴsᴛ, Kᴏʀᴇғ, Lɪɴᴅᴇᴍᴀɴɴ, *C.* **1910** I, 1411; K., *Ann. Phys.* [4] **36**, 66). Wärmeleitfähigkeit zwischen 0° und —190°: Eᴜᴄᴋᴇɴ, *Ann. Phys.* [4] **34**, 212. Krystallisationswärme bei 18,2°: 12,5 cal/g (R. Mᴜ̈ʟʟᴇʀ, *Ph. Ch.* **86**, 180). Magnetische Doppelbrechung: Cᴏᴛᴛᴏɴ, Mᴏᴜᴛᴏɴ, *A. ch.* [8] **28**, 219.

Salicylsäure-[β-oxy-äthylester], Äthylenglykolmonosalicylat $C_9H_{10}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 81)*. *B.* Aus Salicylsäure-[β-chlor-äthylester] (dargestellt aus Salicylsäure durch Erhitzen mit Glykolchlorhydrin und Schwefelsäure) durch Einw. wäßr. Lösungen von Natriumsalicylat oder Dinatriumphosphat oder einer essigsauren Lösung von Natriumacetat im Rohr bei 130° (Höchster Farbw., D. R. P. 188571; *C.* **1907** II, 1468;

[1]) Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß beim Kochen in wäßrig-alkoholischem Medium die Acetylgruppe abgespalten wird (vgl. die vorangehende Verbindung) (Beilstein-Redaktion).

Frdl. **8**, 1006; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 225984; *C.* **1910** II, 1105; *Frdl.* **10**, 1111). Durch Kochen von salicylsaurem Natrium mit Äthylenchlorid oder Äthylenbromid und Wasser, zweckmäßig in Gegenwart von Salicylsäure (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 218466; *C.* **1910** I, 782; *Frdl.* **9**, 941).

Salicylsäure-[3-oxy-phenylester], Resorcinmonosalicylat $C_{13}H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OH$ *(S. 82)*. F: 139° (KAUFFMANN, PANNWITZ, *B.* **45**, 774 Anm. 1).

Hydrochinondisalicylat $C_{20}H_{14}O_6 = [HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O]_2C_6H_4$ *(S. 82)*. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{20}H_{14}O_6 + 2C_6H_3O_6N_3$. Gelbe Prismen. F: 170° (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **99**, 212).

Salicylsäure-[10-oxy-phenanthryl-(9)-ester], Phenanthrenhydrochinon-monosalicylat $C_{21}H_{14}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_{14}H_8 \cdot OH$. *B.* Aus Phenanthrenchinon und Salicylaldehyd in Benzol bei 20-tägiger Bestrahlung mit Sonnenlicht (KLINGER, *A.* **382**, 213). — Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). F: 188°. Leicht löslich in Äther, heißem Chloroform, Benzol und Eisessig, sehr schwer in Petroläther. — Gibt mit wasserfreier Salpetersäure in Eisessig Phenanthrenchinon und 3.5-Dinitro-salicylsäure (KL.). Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Benzoesäureanhydrid auf 150—160° Phenanthrenhydrochinon-dibenzoat (KL.; BENRATH, v. MEYER, *J. pr.* [2] **89**, 261).

Acetylsalicylsäure-[10-acetoxy-phenanthryl-(9)-ester], Phenanthrenhydrochinon-acetat-acetylsalicylat $C_{25}H_{18}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_{14}H_8 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Salicylsäure-[10-oxy-phenanthryl-(9)-ester] durch Erwärmen mit Acetylchlorid (KLINGER, *A.* **382**, 214). — Krystallisiert aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 151°, aus Benzol + Alkohol in Oktaedern vom Schmelzpunkt 143°. Leicht löslich in Eisessig.

[d-Mannit]-monosalicylat $C_{13}H_{18}O_8 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_8(OH)_5$. *B.* Aus [d-Mannit]-bis-acetylsalicylat durch Einw. von alkoh. Ammoniak bei 0°, neben [d-Mannit]-disalicylat (Hauptprodukt) (E. FISCHER, BERGMANN, *B.* **49**, 300). — Krystalle (aus Essigester). Sintert von ca. 140° an; F: ca. 148—149° (korr.). Leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Wasser, schwer in Benzol. — Gibt mit wäßr. Eisenchlorid-Lösung eine ähnliche Färbung wie Salicylsäure.

[d-Mannit]-disalicylat $C_{20}H_{22}O_{10} = (HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_8(OH)_4$. *B.* Aus [d-Mannit]-bis-acetylsalicylat durch Einw. von alkoh. Ammoniak bei 0°, neben wenig [d-Mannit]-monosalicylat (E. FISCHER, BERGMANN, *B.* **49**, 300). — Platten (aus Essigester). F: 182—184° (korr.) nach vorherigem Sintern. Löslich in Aceton, heißem Alkohol und Essigester, schwer löslich in Benzol, Chloroform und heißem Wasser. Gibt mit Eisenchlorid in verd. Alkohol eine intensive violettrote Färbung.

[d-Mannit]-bis-acetylsalicylat $C_{24}H_{26}O_{12} = (CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_8(OH)_4$. *B.* Aus Acetylsalicylsäurechlorid und d-Mannit in Pyridin bei 50° (E. FISCHER, BERGMANN, *B.* **49**, 299). — Krystalle (aus Chloroform). F: 135—136° (korr.). Leicht löslich in Aceton und warmem Alkohol, schwer in heißem Wasser, heißem Benzol und Äther. — Wird durch alkoh. Ammoniak bei 0° zu [d-Mannit]-disalicylat und wenig [d-Mannit]-monosalicylat verseift. — Schmeckt bitter.

Dulcit-disalicylat $C_{20}H_{22}O_{10} = (HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_8(OH)_4$. *B.* Aus Diacetondulcit-bis-carbomethoxysalicylat durch aufeinanderfolgende Verseifung mit alkoh. Ammoniak und Eisessig-Chlorwasserstoff (E. FISCHER, BERGMANN, *B.* **49**, 297). — Krystalle (aus Isoamylalkohol). F: ca. 219° (korr.). Löslich in heißem Isoamylalkohol und Eisessig, schwer löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol.

Salicylsäurephenacylester $C_{15}H_{12}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenacylbromid und salicylsaurem Natrium in siedendem verdünntem Alkohol (RATHER, REID, *Am. Soc.* **41**, 80, 83). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 110°.

Benzoesäure-acetylsalicylsäure-anhydrid $C_{16}H_{12}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Acetylsalicylsäure und Benzoylchlorid in Äther bei Gegenwart von Pyridin unter Kühlung (EINHORN, SEUFFERT, *B.* **43**, 2993; EI., D. R. P. 231093; *C.* **1911** I, 602; *Frdl.* **10**, 1117). — Nadeln (aus Methanol). F: 75—76°. Löslich in Äther. — Zerfällt beim Erwärmen auf dem Wasserbad in Acetylsalicylsäure-anhydrid und Benzoesäureanhydrid.

Benzoesäure-benzoylsalicylsäure-anhydrid $C_{21}H_{14}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Salicylsäure oder Benzoylsalicylsäure und Benzoylchlorid in Äther bei Gegenwart von Pyridin unter Kühlung (EINHORN, SEUFFERT, *B.* **43**, 2994; EI., D. R. P. 231093; *C.* **1911** I, 602; *Frdl.* **10**, 1117). — Täfelchen (aus Toluol) oder Täfelchen und Nadeln (aus Alkohol). F: 74—75°. Löslich in Chloroform und Aceton, schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin. — Zerfällt beim Erwärmen auf dem Wasserbad in Benzoylsalicylsäure-anhydrid und Benzoesäureanhydrid.

Zimtsäure-cinnamoylsalicylsäure-anhydrid $C_{25}H_{18}O_5$ = $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Salicylsäure oder Cinnamoylsalicylsäure (nicht näher beschrieben) und Zimtsäurechlorid in Äther in Gegenwart von Pyridin unter Kühlung (EINHORN, SEUFFERT, *B.* **43**, 2994; EI., D. R. P. 231093; *C.* **1911** I, 602; *Frdl.* **10**, 1117). — Nadeln (aus Methanol oder Alkohol). F: 78—79°. Löslich in Benzol und Essigester, fast unlöslich in Äther. — Zerfällt beim Erwärmen auf dem Wasserbad in Cinnamoylsalicylsäure-anhydrid und Zimtsäureanhydrid.

Äthylkohlensäure-acetylsalicylsäure-anhydrid $C_{12}H_{12}O_6$ = $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetylsalicylsäure und Chlorameisensäureäthylester in Äther bei Gegenwart von Pyridin unter Kühlung (EINHORN, SEUFFERT, *B.* **43**, 2990; EI., D. R. P. 224844; *C.* **1910** II, 701; *Frdl.* **9**, 1203). — Dickes Öl. Zersetzt sich bei der Destillation. — Gibt beim Erhitzen im Vakuum auf dem Wasserbad Acetylsalicylsäure-anhydrid (EI., S.; EI.). Liefert bei kurzer Einw. von Pyridin Acetylsalicylsäure-anhydrid, bei mehrtägiger Einw. Acetylsalicoyl-salicylsäure; diese entsteht auch bei Einw. von Salicylsäure und Dimethylanilin oder bei Einw. von salicylsaurem Natrium in verd. Alkohol oder Aceton (EI., S.; EI., *B.* **44**, 439; D. R. P. 234217; *C.* **1911** I, 1568; *Frdl.* **10**, 1118).

Isoamylkohlensäure-acetylsalicylsäure-anhydrid $C_{15}H_{18}O_6$ = $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Acetylsalicylsäure und Chlorameisensäureisoamylester in Benzol bei Gegenwart von Pyridin unter Kühlung (EINHORN, SEUFFERT, *B.* **43**, 2991). — Gelbliches dickes Öl.

Äthylkohlensäure-isovalerylsalicylsäure-anhydrid $C_{15}H_{18}O_6$ = $C_4H_9\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Isovalerylsalicylsäure und Chlorameisensäureäthylester in Äther bei Gegenwart von Pyridin unter Kühlung (EINHORN, SEUFFERT, *B.* **43**, 2991). — Dickes Öl.

Äthylkohlensäure-benzoylsalicylsäure-anhydrid $C_{17}H_{14}O_6$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzoylsalicylsäure und Chlorameisensäureäthylester in Äther bei Gegenwart von Pyridin unter Kühlung (EINHORN, SEUFFERT, *B.* **43**, 2992; EI., D. R. P. 224844; *C.* **1910** II, 701; *Frdl.* **9**, 1203). — Dickes gelbliches Öl. Gibt beim Erhitzen auf dem Wasserbad Benzoylsalicylsäure-anhydrid.

Äthylkohlensäure-cinnamoylsalicylsäure-anhydrid $C_{19}H_{16}O_6$ = $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cinnamoylsalicylsäure (nicht näher beschrieben) und Chlorameisensäureäthylester in Äther in Gegenwart von Pyridin unter Kühlung (EINHORN, SEUFFERT, *B.* **43**, 2991; EI., D. R. P. 224844; *C.* **1910** II, 701; *Frdl.* **9**, 1203). — Nadeln (aus Methanol). F: 57°. — Gibt beim Erhitzen im Vakuum auf dem Wasserbad oder bei der Einw. von Pyridin in Benzol Cinnamoylsalicylsäure-anhydrid.

Äthylkohlensäure-carbäthoxysalicylsäure-anhydrid $C_{13}H_{14}O_7$ = $C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 84)*. Liefert bei längerem Aufbewahren in Gegenwart von Pyridin Carbäthoxysalicylsäure-anhydrid (EINHORN, v. BAGH, *B.* **43**, 335). Gibt mit Salicylsäure in Gegenwart von Pyridin oder besser von Dimethylanilin Carbäthoxysalicoyl-salicylsäure (EI., *B.* **44**, 437).

Salicoylglykolsäure $C_9H_8O_5$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 84)*. *B.* Zur Bildung aus Salicoylglykolsäureäthylester durch Verseifen mit Natronlauge vgl. R. MEYER, DUCZMAL, *B.* **46**, 3372.

Salicoylglykolsäure-carbomethoxyamid $C_{11}H_{11}O_6N$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus salicylsaurem Natrium und Chloracetyl-carbamidsäuremethylester in siedendem Alkohol (VOSWINKEL, D. R. P. 266121; *C.* **1913** II, 1632; *Frdl.* **11**, 942). — F: 150°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Salicoylglykolsäure-carbäthoxyamid $C_{12}H_{13}O_6N$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus salicylsaurem Natrium und Bromacetylurethan in siedendem Alkohol (VOSWINKEL, D. R. P. 266121; *C.* **1913** II, 1632; *Frdl.* **11**, 942). — F: 146°. Leicht löslich in warmem Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser.

Salicoylglykolsäureureid $C_{10}H_{10}O_5N_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus salicylsaurem Natrium und Bromacetylharnstoff in siedendem Alkohol (VOSWINKEL, D. R. P. 247270; *C.* **1912** II, 161; *Frdl.* **11**, 941). — Krystalle (aus Alkohol). F: 235°.

Salicoylsalicylsäure, Diplosal $C_{14}H_{10}O_5$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 84)*. *B.* Aus Benzyläthersalicoyl-salicylsäure durch Verseifung mit Säure oder aus Acetylsalicoyl-salicylsäure und Carbäthoxysalicoyl-salicylsäure durch Verseifung mit verd. Alkalien (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 220941; *C.* **1910** I, 1565; *Frdl.* **9**, 928; EINHORN, *B.* **44**, 437). Aus Carbäthoxysalicoyl-salicylsäure durch Kochen mit Aluminiumbromid in Benzol (EI.). Beim Kochen von α-Disalicylid („Salosalicylid") (Syst. No. 2767) mit Eisessig (SCHROETER, *B.* **52**,

2228). — Tafeln (aus Benzol). F: 148—149° (EI.). — 100 cm³ Äther lösen ca. 5 g Salicoylsalicylsäure (ANGELONI, *C.* **1914** I, 154). — Bei der Destillation unter 13—14 mm Druck erhält man Salicylsäure, α-Disalicylid (Syst. No. 2767) und β-Disalicylid (Syst. No. 2767) (ANSCHÜTZ, *B.* **52**, 1893). Gibt beim Erwärmen mit Thionylchlorid Salicoylsalicylsäurechlorid (SCH.). — Physiologisches Verhalten: TOCCO, *C.* **1912** II, 1042; BALDONI, *C.* **1913** I, 1046; vgl. a. H. GESENIUS in E. ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden Abt. IV, Teil 5, 1. Hälfte [Berlin-Wien 1931], S. 973.

Salicoylsalicylsäuremethylester $C_{15}H_{12}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (*S. 85*). *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Lösung von Salicoylsalicylsäure (ANSCHÜTZ, *B.* **52**, 1885). Aus Salicoylsalicylsäurechlorid und Methanol (SCHROETER, *B.* **52**, 2226). Durch Erhitzen von α-Disalicylid („Salosalicylid") (Syst. No. 2767) mit überschüssigem Methanol im Rohr auf 100° (A.) oder mit methylalkoholischer Salzsäure (SCH.). — Krystalle (aus Methanol). F: 88° (SCH.), 86—87° (A.). — Bei der Einw. von wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge erhält man Salicylsäuremethylester und Natriumsalicylat (A.). — Gibt mit Eisenchlorid in Methanol eine violettbraune Färbung (A.).

Salicoylsalicylsäureäthylester $C_{16}H_{14}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende alkoholische Lösung von Salicoylsalicylsäure (ANSCHÜTZ, *B.* **52**, 1886). Durch Erhitzen von α-Disalicylid (Syst. No. 2767) mit überschüssigem Alkohol im Rohr auf 100° (A.). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 59°.

Benzyläthersalicoyl-salicylsäure $C_{21}H_{16}O_5 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Dinatriumsalicylat und Benzyläthersalicylsäurechlorid (erhalten durch Kochen von benzyläthersalicylsaurem Natrium mit Phosphortrichlorid in Tetrachlorkohlenstoff) in siedendem Benzol (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 220941; *C.* **1910** I, 1565; *Frdl.* **9**, 928). — Krystalle. F: 124°. — Gibt bei der Einw. von Salzsäure und Eisessig Salicoylsalicylsäure.

Acetylsalicoyl-salicylsäure $C_{16}H_{12}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Acetylsalicylsäure durch Erwärmen im Vakuum auf 130°, durch Erwärmen mit Dimethylanilin auf 135° (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 236196; *C.* **1911** II, 318; *Frdl.* **10**, 1116) oder durch Aufbewahren mit Pyridin (B. & S., D. R. P. 237211; *C.* **1911** II, 498; *Frdl.* **10**, 1116). Aus Acetylsalicylsäurechlorid und Salicylsäure in Gegenwart von Dimethylanilin (B. & S., D. R. P. 220941, 236196; *C.* **1910** I, 1565; **1911** II, 318; *Frdl.* **9**, 928; **10**, 1115). Aus Äthylkohlensäure-acetylsalicylsäure-anhydrid bei längerem Aufbewahren mit Pyridin, bei der Einw. von überschüssiger Salicylsäure und Dimethylanilin oder bei der Einw. von salicylsaurem Natrium in verd. Alkohol oder Aceton (EINHORN, *B.* **44**, 439; D. R. P. 234217; *C.* **1911** I, 1568; *Frdl.* **10**, 1118). Aus Acetylsalicylsäure-anhydrid bei längerer Einw. von Pyridin, von salicylsaurem Natrium in wäßr. Aceton oder von Salicylsäure und Dimethylanilin (EI.). Aus Salicoylsalicylsäure und Essigsäureanhydrid durch Erwärmen auf dem Wasserbad (B. & S., D. R. P. 236196; *C.* **1911** II, 318; *Frdl.* **10**, 1115). Aus Salicoylsalicylsäure und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (SCHROETER, *B.* **52**, 2230). — Blättchen (aus Eisessig, Essigsäure oder Alkohol). F: 161—162° (EI.), 159° (B. & S.). Löslich in ca. 10 Tln. heißem Alkohol, in ca. 70 Tln. siedendem Äther und in 45 Tln. siedendem Benzol; sehr wenig löslich in Wasser (B. & S.). — Bei der Destillation unter 14 mm Druck erhält man Essigsäure, α-Disalicylid (Syst. No. 2767) und β-Disalicylid (Syst. No. 2767) (ANSCHÜTZ, *B.* **52**, 1894). Bei der Verseifung durch 1n-Natronlauge in der Kälte erhält man Salicoylsalicylsäure (B. & S., D. R. P. 220941).

Benzoylsalicoyl-salicylsäure $C_{21}H_{14}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Salicoylsalicylsäure und Benzoylchlorid in Natronlauge (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 236196; *C.* **1911** II, 318; *Frdl.* **10**, 1115). — Blättchen (aus Eisessig). F: 152°. Löslich in heißem Eisessig, sehr wenig löslich in Benzol, Äther und Wasser.

Carbomethoxysalicoyl-salicylsäure $C_{16}H_{12}O_7 = CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Salicylsäure und Chlorameisensäuremethylester in Pyridin (EINHORN, *B.* **44**, 438). — Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). F: 112°. Schwer löslich in Benzol und Ligroin, fast unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff.

Carbäthoxysalicoyl-salicylsäure $C_{17}H_{14}O_7 = C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Salicylsäure bei längerer Einw. von Chlorameisensäureäthylester in Pyridin bei —5° oder von Äthylkohlensäure-carbäthoxysalicylsäure-anhydrid in Pyridin oder Dimethylanilin (EINHORN, *B.* **44**, 436). Aus salicylsaurem Natrium und ³/₄ Mol Chlorameisensäureäthylester in der Kälte in Gegenwart oder Abwesenheit von Aceton (EI., *B.* **44**, 438; D. R. P. 238105; *C.* **1911** II, 1082; *Frdl.* **10**, 1119). Aus Carbäthoxysalicylsäure bei der Einw. von Salicylsäure (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 220941; *C.* **1910** I, 1565; *Frdl.* **9**, 928) oder von Dimethylanilin oder Pyridin (B. & S., D. R. P. 237211; *C.* **1911** II, 498; *Frdl.* **10**, 1116). Aus Salicoylsalicylsäure und Chlorameisensäureäthylester in Natronlauge (B. & S., D. R. P. 236196; *C.* **1911** II, 318; *Frdl.* **10**, 1115). — Nadeln (aus Benzol). F: 119° (EI.), 122° (B. & S.). Löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin und Wasser (EI.). — Wird durch

siedendes Wasser oder überschüssige Alkalilauge zu Salicylsäure verseift (Ei.). Bei der Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak erhält man Salicylsäure und Salicylamid (Ei.); mit verd. Ammoniak entsteht Salicoylsalicylsäure (Ei.; B. & S.). Beim Kochen mit Aluminiumbromid in Benzol erhält man Salicoylsalicylsäure (Ei.).

Carbonat der Salicoylsalicylsäure, Carbonyl-bis-salicoylsalicylsäure $C_{29}H_{18}O_{11}$ = $(HO_2C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O)_2CO$. *B.* Aus Salicoylsalicylsäure und Phosgen in Natronlauge (Boehringer & Söhne, D. R. P. 236196; *C.* **1911** II, 318; *Frdl.* **10**, 1116). — Krystalle (aus Eisessig). F: 192°. Schwer löslich.

Acetyltetrasalicylsäure $C_{30}H_{20}O_{10}$ = $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure auf „Tetrasalicylid" (S. 27) bei 100° (Schroeter, *B.* **52**, 2230). — Amorphe Flocken. F: ca. 120°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Wird beim Erwärmen mit überschüssiger Natronlauge verseift.

Tetrasalicylsäuremethylester $C_{29}H_{20}O_9$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Salicoylsalicylsäurechlorid auf die Natriumverbindung von Salicoylsalicylsäuremethylester in Benzol (Schroeter, *B.* **52**, 2232). — Zähe Masse. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Aceton. — Wird durch 4 Mol Natronlauge zu Salicylsäure verseift.

[2-Acetoxy-benzoesäure]-anhydrid, Acetylsalicylsäure-anhydrid $C_{18}H_{14}O_7$ = $(CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO)_2O$ *(S. 85).* *B.* Aus Äthylkohlensäure-acetylsalicylsäure-anhydrid durch längeres Erhitzen im Vakuum auf dem Wasserbad oder durch kurzes Behandeln mit Pyridin (Einhorn, Seuffert, *B.* **43**, 2992; Ei., D. R. P. 224844; *C.* **1910** II, 701; *Frdl.* **9**, 1203). Aus Benzoesäure-acetylsalicylsäure-anhydrid durch Erwärmen auf dem Wasserbad (Ei., S.; Ei., D. R. P. 231093; *C.* **1911** I, 602; *Frdl.* **10**, 1117). — Bei der Destillation unter 12 mm Druck erhält man Essigsäureanhydrid, α-Disalicylid (Syst. No. 2767) und β-Disalicylid (Syst. No. 2767) (Anschütz, *B.* **52**, 1895). Gibt bei längerer Einw. von Pyridin, von salicylsaurem Natrium in wäßr. Aceton oder von Salicylsäure und Dimethylanilin Acetylsalicoyl-salicylsäure Ei., *B.* **44**, 440; D. R. P. 234217; *C.* **1911** I, 1568; *Frdl.* **10**, 1118).

[2-Benzoyloxy-benzoesäure]-anhydrid, Benzoylsalicylsäure-anhydrid $C_{28}H_{18}O_7$ = $(C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO)_2O$ *(S. 85).* *B.* Aus Äthylkohlensäure-benzoylsalicylsäure-anhydrid durch Erwärmen auf dem Wasserbad (Einhorn, Seuffert, *B.* **43**, 2992; Ei., D. R. P. 224844; *C.* **1910** II, 701; *Frdl.* **9**, 1203). Aus Benzoesäure-benzoylsalicylsäure-anhydrid durch Erwärmen auf dem Wasserbad (Ei., S., *B.* **43**, 2989; Ei., D. R. P. 231093; *C.* **1911** I, 602; *Frdl.* **10**, 1118). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110—111°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Äther.

[2-Cinnamoyloxy-benzoesäure]-anhydrid, Cinnamoylsalicylsäure-anhydrid $C_{32}H_{22}O_7$ = $(C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO)_2O$ *(S. 85).* *B.* Aus Äthylkohlensäure-cinnamoylsalicylsäure-anhydrid durch Erwärmen im Vakuum auf dem Wasserbad oder durch Behandeln mit Pyridin in Benzol (Einhorn, Seuffert, *B.* **43**, 2993; Ei., D. R. P. 224844; *C.* **1910** II, 701; *Frdl.* **9**, 1203). Aus Zimtsäure-cinnamoylsalicylsäure-anhydrid durch Erwärmen auf dem Wasserbad (Ei., S., *B.* **43**, 2995; Ei., D. R. P. 231093; *C.* **1911** I, 602; *Frdl.* **10**, 1117).

Carbäthoxysalicylsäure-anhydrid $C_{20}H_{18}O_9$ = $(C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO)_2O$ *(S. 85).* *B.* Aus pyridinhaltigem Äthylkohlensäure-carbäthoxysalicylsäure-anhydrid bei längerem Aufbewahren (Einhorn, v. Bagh, *B.* **43**, 335). — Löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Ligroin. — Gibt bei der Einw. von Ammoniak Salicylsäure und Carbonylsalicylamid (Syst. No. 4298).

α-Oxy-β-salicoyloxy-isobuttersäureäthylester $C_{13}H_{16}O_6$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Chlor-α-oxy-isobuttersäureäthylester und Natriumsalicylat bei 160—185° (Fourneau, Tiffeneau, *Bl.* [4] **15**, 23; Poulenc Frères, Fourneau, D. R. P. 221262; *C.* **1910** I, 1661; *Frdl.* **9**, 945). — Prismen (aus Ligroin). F: 52°. Kp_{17}: 197°. Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Wird durch Alkalicarbonat-Lösung zersetzt.

α-Oxy-β-salicoyloxy-isobuttersäurepropylester $C_{14}H_{18}O_6$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Chlor-α-oxy-isobuttersäure-propylester und Natriumsalicylat in Gegenwart von Kaliumjodid und Kupfer bei 160—180° (Poulenc Frères, Fourneau, D. R. P. 221262; *C.* **1910** I, 1661; *Frdl.* **9**, 945; Fourneau, Tiffeneau, *Bl.* [4] **15**, 23). — Kp_{13}: 203°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Wasser.

α-Oxy-β-salicoyloxy-isobuttersäureisoamylester $C_{16}H_{22}O_6 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. Kp_{11}: 200°; löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther, fast unlöslich in Wasser (POULENC FRÈRES, FOURNEAU, D. R. P. 221262; *C.* **1910 I**, 1661; *Frdl.* **9**, 945).

2-Acetoxy-benzoesäure-[β-chloracetamino-äthylester], Acetylsalicylsäure-[β-chloracetamino-äthylester] $C_{13}H_{14}O_5NCl = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Acetylsalicylsäurechlorid und β-Chloracetamino-äthylalkohol in Äther oder Chloroform bei Gegenwart von Pyridin (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 414). — Tafeln (aus Benzol). F: 117° (korr.). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Essigester. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 314.

Borsäure-salicylsäure-anhydrid, Bortrisalicylat $C_{21}H_{15}O_9B = (HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O)_3B$ *(S. 85)*. Vgl. dazu den Artikel Borsäure-tris-[2-carboxy-phenylester], S. 31.

2-Oxy-benzoylchlorid, Salicylsäurechlorid $C_7H_5O_2Cl = HO\cdot C_6H_4\cdot COCl$. *B.* Bei allmählichem Zusatz von Salicylsäure zu Thionylchlorid in siedendem Benzol (WOLFFENSTEIN, D. R. P. 284161; *C.* **1915 I**, 1290; *Frdl.* **12**, 667) oder von salicylsaurem Natrium zu unverdünntem oder in Benzol gelöstem Thionylchlorid bei höchstens 30° (KOPETSCHNI, KARCZAG, *B.* **47**, 236; D. R. P. 262883; *C.* **1913 II**, 728; *Frdl.* **11**, 211). Aus salicylsaurem Natrium und Phosgen in Toluol (K., K., D. R. P. 266351; *C.* **1913 II**, 1715; *Frdl.* **11**, 213). — Nadeln. F: 17,5° bis 18°; $Kp_{0,5-1}$: 59° (K., K.); Kp_{15}: 92° (W.). Leicht löslich in Ligroin (W.).

2-Methoxy-benzoylchlorid, Methyläthersalicylsäurechlorid $C_8H_7O_2Cl = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot COCl$ *(S. 85)*. Kp_{19}: 133° (STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 99); Kp_{11}: 128° (v. AUWERS, *B.* **52**, 126).

2-Propyloxy-benzoylchlorid, Propyläthersalicylsäurechlorid $C_{10}H_{11}O_2Cl = C_2H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot COCl$. *B.* Aus Propyläthersalicylsäure durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1742). — Kp_{12-15}: 147—155°.

2-Acetoxy-benzoylchlorid, Acetylsalicylsäurechlorid $C_9H_7O_3Cl = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot COCl$ *(S. 86)*. *B.* Aus Acetylsalicylsäure und Thionylchlorid in Benzol auf dem Wasserbad (WOLFFENSTEIN, D. R. P. 277659; *C.* **1914 II**, 1081; *Frdl.* **12**, 666). — Liefert bei der Einw. von Alkohol Salicylsäureäthylester, Essigester, Salicylsäure und Salicylsäureanhydride; bei der Einw. von Alkohol in Gegenwart von Chinolin entsteht Acetylsalicylsäureäthylester (WOLFFENSTEIN, ZELTNER, *B.* **46**, 583; vgl. a. W., D. R. P. 258888; *C.* **1913 I**, 1642; *Frdl.* **11**, 901). Gibt mit Diazomethan in Äther bei nachfolgender Destillation unter vermindertem Druck Cumaranon (CLIBBENS, NIERENSTEIN, *Soc.* **107**, 1493).

Chloracetylsalicylsäurechlorid $C_9H_6O_3Cl_2 = CH_2Cl\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot COCl$. *B.* Aus Chloracetylsalicylsäure durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid (HAHN, LOOS, *B.* **51**, 1442). — Krystalle. F: 55°. Kp_{12}: 165—170°. — Wird durch Wasser sehr leicht zersetzt.

Carbäthoxysalicylsäurechlorid, Salicylsäurechlorid-O-carbonsäureäthylester $C_{10}H_9O_4Cl = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot COCl$. *B.* Aus Carbäthoxysalicylsäure durch Einw. von Phosphorpentachlorid in siedendem Chloroform (EINHORN, v. BAGH, *B.* **43**, 333). — Öl, das in Kältemischung krystallinisch erstarrt. Kp_{20-25}: 155—165°.

Salicoylsalicylsäurechlorid $C_{14}H_9O_4Cl = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot COCl$. *B.* Aus Salicoylsalicylsäure beim Erwärmen mit Thionylchlorid (SCHROETER, *B.* **52**, 2226). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 99°. — Beim Kochen mit Diäthylanilin in Benzol entsteht α-Disalicylid („Salosalicylid") (Syst. No. 2767).

2-Oxy-benzamid, Salicylsäureamid, Salicylamid $C_7H_7O_2N = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 87)*. *B.* Beim Überleiten eines Gemisches von Salicylsäuremethylester und Ammoniak über Al_2O_3 oder ThO_2 bei 450° (MAILHE, *C.* **1919 III**, 952). — *Darst.* Durch 24-stdg. Schütteln von 10 g Salicylsäuremethylester mit 40 cm³ 25%igem Ammoniak (ANSCHÜTZ, *B.* **52**, 1886). — Kp_{14}: 181,5° (A.). D^t zwischen 140° (1,1749) und 170° (1,1493): TURNER, MERRY, *Soc.* **97**, 2076. Oberflächenspannung zwischen 140° (40,35) und 170° (38,04 dyn/cm): T., M. Verteilung zwischen Wasser und Olivenöl: H. MEYER, *Ar. Pth.* **46**, 341; zwischen Wasser und Paraffinöl: v. KNAFFL-LENZ, *Ar. Pth.* **84**, 83. Zur Oberflächenspannung wäßr. Lösungen vgl. v. K.-L., *Ar. Pth.* **84**, 78; WINTERSTEIN, *Bio. Z.* **100**, 83. — Gibt mit Brom in siedendem Chloroform 5-Brom-salicylsäureamid (HUGHES, TITHERLEY, *Soc.* **99**, 25). Liefert beim Erhitzen mit Benzotrichlorid auf 110—120° Benzoylsalicylsäurenitril (Hauptprodukt) und N-Benzoyl-salicylamid (TI., HOLDEN, *Soc.* **101**, 1885). Erhitzt man Salicylamid mit Paraldehyd in Gegenwart von Chlorwasserstoff zuerst auf 50° und dann auf 75—80°, so entsteht 4-Oxo-2-methyl-

5.6-benzo-2.3-dihydro-1.3-oxazin $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO-NH\\O-CH\cdot CH_3\end{smallmatrix}$ (HICKS, *Soc.* 97, 1033). Durch Erhitzen mit Paraldehyd und Natriumacetat im Rohr auf 150—180° erhält man „anti"-[N-Äthyliden-salicylamid](?) (HICKS). Beim Erwärmen mit Acetylchlorid und Natriumacetat auf 60° bildet sich O.N-Diacetyl-salicylamid (TITHERLEY, HICKS, *Soc.* 99, 869). Narkotische Wirkung: H. MEYER, *Ar. Pth.* 46, 338; v. KNAFFL-LENZ, *Ar. Pth.* 84, 84; UNGER, *Bio. Z.* 89, 238. — $2C_7H_7O_2N + SnCl_4$ [identisch mit der Verbindung $Cl_2Sn(C_7H_6O_2N)_2 + 2HCl$ von ROSENHEIM, SCHNABEL (*B.* 38, 2780; *Hptw., S. 89)*]. F: ca. 205° (Zers.) (PFEIFFER, *A.* 376, 309). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Chloroform, schwer löslich in Benzol. Wird von Wasser zersetzt. — $Cl_3Sn\cdot C_7H_6O_2N$. *B.* Aus Salicylamid und $SnCl_4$ in siedendem Benzol (PFEIFFER, *A.* 398, 163). Krystalle mit $^1/_2$ C_6H_6 (aus Benzol). F: ca. 260°. Wird an der Luft klebrig.

„syn"-[N-Äthyliden-salicylamid](?) $C_9H_9O_2N = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N:CH\cdot CH_3(?)$. *B.* Aus 4-Oxo-2-methyl-5.6-benzo-2.3-dihydro-1.3-oxazin in Pyridin beim Schütteln mit 50%iger Natronlauge (HICKS, *Soc.* 97, 1034). — F: 170—180°. — Liefert beim Schmelzen das Ausgangsmaterial zurück.

„anti"-[N-Äthyliden-salicylamid] (?) $C_9H_9O_2N = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N:CH\cdot CH_3(?)$. *B.* Aus Salicylamid und Paraldehyd beim Erhitzen mit Natriumacetat im Rohr auf 150° bis 180° (HICKS, *Soc.* 97, 1034). — Nicht rein erhalten. Amorpher Niederschlag. F: ca. 170°. — Wird durch siedendes Wasser in Salicylamid und Acetaldehyd gespalten. — Gibt mit Eisenchlorid eine starke Färbung.

N-Acetyl-salicylamid, N-Salicoyl-acetamid $C_9H_9O_3N = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 91)*. *B.* Aus 4-Oxo-2-methyl-5.6-benzo-2.3-dihydro-1.3-oxazin durch Oxydation mit CrO_3 in konz. Schwefelsäure + Eisessig (HICKS, *Soc.* 97, 1033).

N-Benzoyl-salicylamid, N-Salicoyl-benzamid $C_{14}H_{11}O_3N = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 91)*. *B.* Aus N-Salicoyl-benzamidin bei der Einw. von verd. Salzsäure (TITHERLEY, HUGHES, *Soc.* 99, 1501, 1507). Aus 4-Oxo-2-phenyl-5.6-benzo-1.3-oxazin durch Einw. von siedendem Wasser, schneller durch Einw. von verd. Säuren oder von alkoh. Natronlauge (T., *Soc.* 97, 206). — Die auf 130° erhitzte Lösung in Anisol oder Äthylenbromid liefert beim Einleiten von HCl 4-Oxo-2-phenyl-5.6-benzo-1.3-oxazin zurück (T.).

N-Salicoyl-benzamidin $C_{14}H_{12}O_2N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N:C(C_6H_5)\cdot NH_2$ bezw. $HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C(C_6H_5):NH$. *B.* Aus 4-Oxo-2-phenyl-5.6-benzo-1.3-oxazin in Alkohol durch Einw. von gasförmigem oder konzentriertem wäßrigem Ammoniak (TITHERLEY, HUGHES, *Soc.* 99, 1499). Aus Salicylsäurephenylester und Benzamidin in siedendem Alkohol (T., H.). — Orangefarbene Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 136—137°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther. Leicht löslich in verd. Natronlauge mit blaßgelber Farbe. Geht bei der Einw. von verd. Salzsäure rasch in N-Benzoyl-salicylamid über. Beim Erhitzen mit Benzamidin in Alkohol entsteht 2.4-Diphenyl-6-[2-oxy-phenyl]-1.3.5-triazin (Syst. No. 3842). — Gibt mit Eisenchlorid in Aceton eine purpurrote Färbung. — $C_{14}H_{12}O_2N_2 + HCl$. Farblose Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Alkohol mit blaßgelber Farbe. Geht beim Erhitzen auf 120° in 4-Oxo-2-phenyl-5.6-benzo-1.3-oxazin über. Zersetzt sich in wäßr. Lösung zu N-Salicoyl-benzamidin und N-Benzoyl-salicylamid.

N-Methyl-N'-salicoyl-benzamidin $C_{15}H_{14}O_2N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N:C(C_6H_5)\cdot NH\cdot CH_3$ bezw. $HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C(C_6H_5):N\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Oxo-2-phenyl-5.6-benzo-1.3-oxazin und Methylamin in verd. Alkohol (TITHERLEY, HUGHES, *Soc.* 99, 1501). — Gelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 95°. Leicht löslich in Aceton und Benzol, ziemlich leicht in Alkohol und Äther. Löst sich in Natronlauge mit blaßgelber Farbe. — Zerfällt bei tagelangem Erhitzen auf 90—100° in die Ausgangsmaterialien. Aus der farblosen Lösung in verd. Salzsäure scheidet sich bald N-Benzoyl-salicylamid ab. — Gibt mit Eisenchlorid eine intensiv rote Färbung.

N-Äthyl-N'-salicoyl-benzamidin $C_{16}H_{16}O_2N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N:C(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_2H_5$ bezw. $HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C(C_6H_5):N\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Oxo-2-phenyl-5.6-benzo-1.3-oxazin und Äthylamin in verd. Alkohol (TITHERLEY, HUGHES, *Soc.* 99, 1502). — Gelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 118—119°. Leicht löslich in Aceton und Benzol, löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Äther und Petroläther. Löslich in Natronlauge mit blaßgelber Farbe. — Zerfällt bei tagelangem Erhitzen auf 90—100° in die Ausgangsmaterialien. Aus der farblosen Lösung in verd. Salzsäure scheidet sich rasch N-Benzoyl-salicylamid ab. — Gibt mit Eisenchlorid eine tiefrote Färbung.

N.N-Diäthyl-N'-salicoyl-benzamidin $C_{18}H_{20}O_2N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N:C(C_6H_5)\cdot N(C_2H_5)_2$. Die farblose feste Verbindung besitzt nach TITHERLEY, HUGHES (*Soc.* 99, 1496) wahrscheinlich die Formel $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot NH\\O-C(C_6H_5)\cdot N(C_2H_5)_2\end{smallmatrix}$, geht aber in festem Zustand und

in Lösung leicht in das nicht isolierte gelbe Amidin über. — *B.* Aus 4-Oxo-2-phenyl-5.6-benzo-1.3-oxazin und Diäthylamin in Benzol (T., H., *Soc.* **99**, 1503). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 81°. Leicht löslich in Benzol, Aceton und Chloroform mit gelber Farbe; die Lösungen in Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff und Essigester sind dagegen fast farblos. Unlöslich in kalter 5%iger Natronlauge. — Wird beim Aufbewahren gelb. Zerfällt beim Erhitzen auf 90° in die Ausgangsmaterialien. Geht in salzsaurer Lösung in N-Benzoyl-salicylamid über. Gibt in Alkohol oder Aceton mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung. — $C_{18}H_{20}O_2N_2 + HCl$. Farblos. Zersetzt sich bei der Einw. von Feuchtigkeit zu N-Benzoyl-salicylamid. Beim Erwärmen mit wäßr. Ammoniak erhält man N-Salicoyl-benzamidin.

N-Salicoyl-harnstoff $C_8H_8O_3N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man kocht Harnstoff mit Acetylsalicylsäurechlorid in Benzol und verseift das Reaktionsprodukt mit Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2432). — Blaßgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 184—186° (Zers.). Löslich in Methanol und Alkohol in der Hitze, sehr wenig löslich in Benzol, Aceton und heißem Wasser. — Gibt mit Eisenchlorid in verd. Alkohol eine braune Färbung.

Salicoyl-aminoessigsäure, Salicoylglycin, 2-Oxy-hippursäure, Salicylursäure $C_9H_9O_4N = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 92)*. *B.* Zur Bildung aus Salicylsäure im Organismus vgl. den Artikel Salicylsäure, S. 23. — Bestimmung im Harn: PICCARD, *B.* **8**, 817; *Fr.* **15**, 115; BALDONI, *C.* **1915** I, 169.

Salicoyl-aminoessigsäureäthylester, Salicoylglycinäthylester, 2-Oxy-hippursäureäthylester, Salicylursäureäthylester $C_{11}H_{13}O_4N = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Spaltung von 2-Salicoyloxy-hippursäureäthylester durch Alkalien (SCHROETER, *B.* **52**, 2226; Priv.-Mitt.). — Nadeln (aus Wasser oder Äther). F: 88°.

Disalicylamid $C_{14}H_{11}O_4N = (HO\cdot C_6H_4\cdot CO)_2NH$ *(S. 92)*. *B.* Aus salicylsaurem Ammonium durch Erhitzen mit Phosphorpentoxyd auf 225—230° (COUSIN, VOLMAR, *C. r.* **158**, 950; *Bl.* [4] **15**, 415). Die Ammoniumverbindung entsteht unter intermediärer Bildung von O-Salicoyl-salicylamid aus α-Disalicylid oder β-Disalicylid (Syst. No. 2767) durch Einw. von überschüssigem Ammoniak in Chloroform (ANSCHÜTZ, *B.* **52**, 1887; vgl. A., RIEPENKRÖGER, *A.* **439**, 4). — F: 201—202° (C., V.), 199—200° (Zers.) (A.). Löslich in 115 Tln. Alkohol bei 18° (A.). — $NH_4C_{14}H_{10}O_4N$. Kanariengelber Niederschlag; löslich in Methanol und Alkohol; spaltet beim Aufbewahren oder Erwärmen Ammoniak ab; die wäßr. Lösung scheidet allmählich Disalicylamid aus (A.). — $Cu(C_{14}H_{10}O_4N)_2$. Grünlicher Niederschlag (A.). — $Ca(C_{14}H_{10}O_4N)_2 + 2H_2O$. Hellgelber Niederschlag (A.). — $Sr(C_{14}H_{10}O_4N)_2 + 3H_2O$. Kanariengelber Niederschlag (A.). — $Ba(C_{14}H_{10}O_4N)_2 + H_2O$. Grüngelber Niederschlag (A.). — $Hg(C_{14}H_{10}O_4N)_2$. Gelblicher Niederschlag (A.). — $Pb(C_{14}H_{10}O_4N)_2$. Gelblicher Niederschlag (A.).

2-Methoxy-benzamid, Methyläthersalicylsäureamid, O-Methyl-salicylamid $C_8H_9O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 93)*. *B.* Aus Salicylamid durch Kochen mit Natriumäthylat und Methyljodid in Alkohol (TITHERLEY, HUGHES, *Soc.* **99**, 1505). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (PFEIFFER, *A.* **383**, 111).

N-[2-Methoxy-benzoyl]-benzamidin $C_{15}H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N{:}C(C_6H_5)\cdot NH_2$ bezw. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C(C_6H_5){:}NH$. *B.* Aus 2-Methoxy-benzoesäurephenylester und Benzamidin in Alkohol bei 50° (TITHERLEY, HUGHES, *Soc.* **99**, 1506). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 128°. Leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Liefert bei der Einw. von verd. Salzsäure bei 15° äußerst langsam, rascher bei 50° O-Methyl-N-benzoyl-salicylamid.

2-[β-Brom-äthoxy]-benzamid, [β-Brom-äthyläther]-salicylsäureamid, O-[β-Brom-äthyl]-salicylamid $C_9H_{10}O_2NBr = CH_2Br\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Salicylsäureamid durch Kochen mit Äthylenbromid und Natriumäthylat in Alkohol, neben O.O'-Äthylen-bis-salicylamid (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 449). — Krystalle (aus Chloroform + Ligroin). F: 112—114°.

O.O'-Äthylen-bis-salicylamid $C_{16}H_{16}O_4N_2 = H_2N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Salicylsäureamid durch Kochen mit Äthylenbromid und Natriumäthylat in Alkohol, neben O-[β-Brom-äthyl]-salicylamid (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 449). — Krystalle (aus Eisessig). F: 211,5° (korr.). Schwer löslich.

N-Acetyl-2-acetoxy-benzamid, O.N-Diacetyl-salicylamid $C_{11}H_{11}O_4N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Salicylamid beim Erhitzen mit Acetylchlorid und Natriumacetat auf 60° (in geringer Menge) oder aus N-Acetyl-salicylamid und Essigsäureanhydrid in Pyridin (TITHERLEY, HICKS, *Soc.* **99**, 869). — Prismen (aus Äther). F: 67—68°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer in kaltem Petroläther. — Wird durch Wasser langsam in N-Acetyl-salicylamid übergeführt.

2-Chloracetoxy-benzamid, O-Chloracetyl-salicylamid $C_9H_8O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$ [1]). *B.* Aus Chloracetyl-salicylsäurechlorid bei der Einw. von Ammoniak in Äther unter Kühlung (HAHN, LOOS, *B.* **51**, 1444). Aus O.N-Bis-chloracetyl-salicylamid und Ammoniak in verd. Alkohol (H., L.). — Nadeln (aus Essigester). F: 160°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Essigester und Chloroform, sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — Wird durch warmes Wasser verseift.

N-Chloracetyl-2-chloracetoxy-benzamid, O.N-Bis-chloracetyl-salicylamid $C_{11}H_9O_4NCl_2 = CH_2Cl\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Salicylamid und Chloracetylchlorid in Gegenwart von Dimethylanilin (HAHN, LOOS, *B.* **51**, 1445). — Nadeln (aus Chloroform). F: 133—134°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Essigester, schwer in Ligroin und Wasser. — In festem Zustand und in wasserfreien Lösungsmitteln beständig. Durch Einw. von Ammoniak in verd. Alkohol erhält man O-Chloracetyl-salicylamid(?). Bei der Umsetzung mit 4 Mol Diäthylamin in Aceton entsteht O-Diäthylaminoacetyl-salicylamid(?).

2-Jodacetoxy-benzamid (?), O-Jodacetyl-salicylamid (?) $C_9H_8O_3NI = CH_2I\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus O-Chloracetyl-salicylamid(?) und Natriumjodid in Aceton (HAHN, LOOS, *B.* **51**, 1446). — Krystalle (aus Essigester). Zersetzt sich bei 138—139°.

N-[α-Brom-isovaleryl]-2-[α-brom-isovaleryloxy]-benzamid, O.N-Bis-[α-brom-isovaleryl]-salicylamid $C_{17}H_{21}O_4NBr_2 = (CH_3)_2CH\cdot CHBr\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Salicylsäureamid und α-Brom-isovaleriansäurebromid in siedendem Chloroform bei Gegenwart von Pyridin (PERELSTEIN, BÜRGI, D. R. P. 297875; *C.* **1917** II, 144; *Frdl.* **13**, 812). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 119°.

2-Benzoyloxy-benzamid, O-Benzoyl-salicylamid $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 94)*. Beim Einleiten von HCl in die Lösung von O-Benzoyl-salicylamid in Xylol bei 145—155° erhält man 4-Oxo-2-phenyl-5.6-benzo-1.3-oxazin (TITHERLEY, *Soc.* **97**, 208).

Phenoxyessigsäure-o-carbonsäureamid, Salicylamid-O-essigsäure $C_9H_9O_4N = HO_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Salicylamid-O-essigsäureäthylester durch Kochen mit Natrium in Benzol; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser (MERRIMAN, *Soc.* **103**, 1844). — Nadeln (aus Alkohol). F: 221°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Absorptionsspektrum in Alkohol: M., *Soc.* **103**, 1842. — Liefert beim Erwärmen mit Natronlauge Salicylsäure-O-essigsäure.

Phenoxyessigsäureäthylester-o-carbonsäureamid, 2-Carbaminyl-phenoxyessigsäureäthylester, Salicylamid-O-essigsäureäthylester $C_{11}H_{13}O_4N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. MERRIMAN, *Soc.* **103**, 1841. — *B.* Aus Salicylsäureäthylester-O-essigsäureäthylester durch Einw. von konzentriertem wäßrigem oder alkoholischem Ammoniak in der Kälte (M., *Soc.* **99**, 912). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165° (korr.). Absorptionsspektrum in Alkohol: M., *Soc.* **103**, 1842.

N-Carbäthoxymethyl-O-salicoyl-salicylamid, 2-Salicoyloxy-hippursäureäthylester $C_{18}H_{17}O_6N = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Salicoyl-salicylsäurechlorid und Glycinäthylester in Benzol bei Gegenwart von Natriumbicarbonat-Lösung (SCHROETER, *B.* **52**, 2226). — Krystalle (aus Alkohol oder Äther). F: 90—91°. — Wird von Alkalien in Salicylsäure und Salicylursäureäthylester gespalten.

2-Diäthylaminoacetoxy-benzamid (?), O-Diäthylaminoacetyl-salicylamid (?) $C_{13}H_{18}O_3N_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2(?)$. *B.* Aus 1 Mol O-Chloracetyl-salicylamid(?) und 2 Mol Diäthylamin oder aus O.N-Bis-chloracetyl-salicylamid und 4 Mol Diäthylamin in Aceton (HAHN, LOOS, *B.* **51**, 1446). — Krystalle mit $^1/_2$ H_2O (aus Wasser). F: 144° bis 145°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester. — $C_{13}H_{18}O_3N_2 + HCl$. Würfel (aus Methanol). F: 195—196°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Methanol und Alkohol, sehr wenig in Aceton.

2-Oxy-benzonitril, Salicylsäurenitril, 2-Cyan-phenol $C_7H_5ON = HO\cdot C_6H_4\cdot CN$ *(S. 96)*. Liefert bei der Nitrierung mit konz. Salpetersäure in Eisessig unter Kühlung 3-Nitro-salicylsäurenitril und 5-Nitro-salicylsäurenitril (COUSIN, VOLMAR, *C.* **1915** I, 669; *C. r.* **159**, 330). Gibt mit Äthylenoxyd bei Gegenwart von Natriumäthylat in alkoh. Lösung Äthylenglykol-mono-[2-cyan-phenyläther]; Geschwindigkeit dieser Reaktion und der analogen Reaktion mit Propylenoxyd bei 70°: BOYD, MARLE, *Soc.* **105**, 2123.

2-[β-Oxy-äthoxy]-benzonitril, [β-Oxy-äthyläther]-salicylsäurenitril, Äthylenglykol-mono-[2-cyan-phenyläther] $C_9H_9O_2N = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus Salicylsäurenitril und Äthylenoxyd in Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat bei 70° (BOYD, MARLE, *Soc.* **105**, 2137). — Kp_{19}: 203°.

---

[1]) In dieser Verbindung könnte auch N-Chloracetyl-salicylamid vorgelegen haben; vgl. z. B. ANSCHÜTZ und Mitarbeiter, *A.* **442**, 18.

2-[β-(4-Nitro-benzoyloxy)-äthoxy]-benzonitril, [β-(4-Nitro-benzoyloxy)-äthyläther]-salicylsäurenitril, Äthylenglykol-[2-cyan-phenyläther]-[4-nitro-benzoat] $C_{16}H_{12}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CN$. Prismen (aus Alkohol). F: 108° (BOYD, MARLE, *Soc.* **105**, 2137).

2-Benzoyloxy-benzonitril, Benzoylsalicylsäurenitril $C_{14}H_9O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CN$ *(S. 97)*. *B.* Aus Salicylamid und Benzotrichlorid bei 110—120° (TITHERLEY, HOLDEN, *Soc.* **101**, 1885). — F: 106—107°.

Salicylhydroxamsäure, N-Salicoyl-hydroxylamin $C_7H_7O_3N = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H_4\cdot C(OH){:}N\cdot OH$ *(S. 98)*. Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25°: OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **40** I, 106. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $6,4\times10^{-8}$ (O.-M.).

Salicylsäure-salicylalhydrazid, Salicylaldehyd-salicoylhydrazon $C_{14}H_{12}O_3N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Salicylsäurehydrazid bei der Einw. von Salicylaldehyd in verd. Alkohol (CURTIUS, MELSBACH, *J. pr.* [2] **81**, 545). In sehr geringer Menge bei der Einw. von wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf Salicylsäurehydrazid (C., M.). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 277°. Löslich in siedendem Eisessig oder Essigester, schwer löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin.

Substitutionsprodukte der Salicylsäure.

3-Chlor-2-oxy-benzoesäure, 3-Chlor-salicylsäure $C_7H_5O_3Cl = HO\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$ *(S. 101)*. Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Gegenwart von Borsäure 3-Chlor-2-oxy-benzaldehyd (BAYER & Co., D. R. P. 228838; *C.* **1911** I, 51; *Frdl.* **10**, 215; vgl. WEIL, *B.* **41**, 4147; D. R. P. 196239; *C.* **1908** I, 1504; *Frdl.* **9**, 158). Durch Erhitzen mit Chlorsulfonsäure auf 50—70° erhält man 3-Chlor-2-oxy-benzoesäure-sulfochlorid-(5) (B. & Co., D. R. P. 264786; *C.* **1913** II, 1350; *Frdl.* **11**, 214).

4-Chlor-2-oxy-benzoesäure, 4-Chlor-salicylsäure $C_7H_5O_3Cl = HO\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$ *(S. 101)*. *B.* Aus 7-Chlor-2.3-dimethyl-chromon durch Kochen mit 1n-Natronlauge (SIMONIS, SCHUHMANN, *B.* **50**, 1147). — F: 207,5°.

5-Chlor-2-oxy-benzoesäure, 5-Chlor-salicylsäure $C_7H_5O_3Cl = HO\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$ *(S. 102)*. *B.* Durch Kochen von 4-Chlor-phenol mit Tetrachlorkohlenstoff und Natronlauge in Gegenwart von Kupfer (ZELTNER, LANDAU, D. R. P. 258887; *C.* **1913** I, 1641; *Frdl.* **11**, 208). Aus 6-Chlor-2.3-dimethyl-chromon beim Kochen mit verd. Alkali (SIMONIS, SCHUHMANN, *B.* **50**, 1145). — Beim Erwärmen mit Chlorsulfonsäure auf 50—70° erhält man 5-Chlor-2-oxy-benzoesäure-sulfochlorid-(3) (BAYER & Co., D. R. P. 264786; *C.* **1913** II, 1350; *Frdl.* **11**, 214). — $BaC_7H_3O_3Cl + H_2O$. Amorph, sehr wenig löslich (OECHSNER DE CONINCK, GÉRARD, *C. r.* **160**, 627).

Acetoxyacetyl-5-chlor-salicylsäure $C_{11}H_9O_6Cl = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Chlor-salicylsäure und Acetylglykolsäurechlorid in Benzol in Gegenwart von Dimethylanilin bei 40—50° (BAYER & Co., D. R. P. 283538; *C.* **1915** I, 1033; *Frdl.* **12**, 675). — F: 135°.

5-Chlor-salicylsäurephenylester (Chlorsalol) $C_{13}H_9O_3Cl = HO\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2\cdot C_6H_5$ *(S. 103)*. Liefert beim Kochen mit Benzamidin in Alkohol 2.4-Diphenyl-6-[5-chlor-2-oxy-phenyl]-1.3.5-triazin (HUGHES, TITHERLEY, *Soc.* **101**, 222). Beim Erhitzen mit N-Phenyl-

I. Cl·C₆H₃<CO—N / O—C·C₆H₅> II. Cl·C₆H₃<CO—NH / O—CH·C₆H₅>

benzamidin auf 110° erhält man 4'-Chlor-4-oxo-2-phenyl-5.6-[benzo-(2'.1')]-1.3-oxazin (s. Formel I) (TITHERLEY, HUGHES, *Soc.* **97**, 1378).

5-Chlor-salicylsäureamid $C_7H_6O_2NCl = HO\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 104)*. *B.* Aus 4'-Chlor-4-oxo-2-phenyl-5.6-[benzo-(2'.1')]-1.3-oxazin (s. o. Formel I) durch Erwärmen mit Pyridin und verd. Natronlauge auf 100° oder aus 4'-Chlor-4-oxo-2-phenyl-2.3-dihydro-5.6-[benzo-(2'.1')]-1.3-oxazin (s. o. Formel II) durch Kochen mit verd. Natronlauge (T., H.). — F: 224—225°. — Liefert mit Benzaldehyd in Gegenwart von wenig alkoh. Salzsäure bei 60—70° 4'-Chlor-4-oxo-2-phenyl-2.3-dihydro-5.6-[benzo-(2'.1')]-1.3-oxazin. Bei der Einw. von Benzoylchlorid in Pyridin bei —15° entsteht O-Benzoyl-5-chlor-salicylsäureamid.

5-Chlor-salicylsäure-benzalamid $C_{14}H_{10}O_2NCl = HO\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4'-Chlor-4-oxo-2-phenyl-2.3-dihydro-5.6-[benzo-(2'.1')]-1.3-oxazin (s. o. Formel II) in Pyridin durch Schütteln mit Natronlauge (TITHERLEY, HUGHES, *Soc.* **97**, 1376). — Amorph. Sehr wenig löslich, außer in heißem Alkohol. — Schmilzt bei ca. 150° unter Umlagerung in das Ausgangsmaterial. Auch beim Erhitzen mit Lösungsmitteln erfolgt Umlagerung.

Gibt mit Eisenchlorid in Aceton + Alkohol eine purpurrote Färbung. — **Natriumsalz.** Leicht löslich in verd. Alkohol, schwer in 10%iger Natronlauge.

5-Chlor-salicylsäure-benzoylamid, N-Benzoyl-5-chlor-salicylamid $C_{14}H_{10}O_3NCl$ = $HO\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus O-Benzoyl-5-chlor-salicylamid in der Hitze (TITHERLEY, HUGHES, *Soc.* **97**, 1380). Aus 4'-Chlor-4-oxo-2-phenyl-5.6-[benzo-(2'.1')]-1.3-oxazin (s. S. 47 Formel I) durch Erhitzen mit Alkohol und etwas Salzsäure (T., H., *Soc.* **97**, 1377). — Mikrokrystallinischer Niederschlag (aus verd. Alkohol). F: 238°. Sehr wenig löslich in allen Lösungsmitteln. — Wird durch Alkalien bei 100° zu Benzoesäure und 5-Chlor-salicylsäureamid verseift. Geht beim Kochen mit Eisessig in O-Benzoyl-5-chlor-salicylamid über. — Bildet mit Alkalien gelbe schwer lösliche Salze.

N-[5-Chlor-salicoyl]-benzamidin $C_{14}H_{11}O_2N_2Cl$ = $HO\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot N:C(C_6H_5)\cdot NH_2$ oder $HO\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C(C_6H_5):NH$. *B.* Aus 4'-Chlor-4-oxo-2-phenyl-5.6-[benzo-(2'.1')]-1.3-oxazin (s. S. 47 Formel I) durch kurzes Erhitzen mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak (HUGHES, TITHERLEY, *Soc.* **101**, 221). — Orangegelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 156°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Aceton, schwer in Äther und Petroläther. — Liefert mit Benzamidin in siedendem Alkohol 2.4-Diphenyl-6-[5-chlor-2-oxy-phenyl]-1.3.5-triazin. — Gibt mit Eisenchlorid in Aceton eine rotviolette Färbung.

O-Benzoyl-5-chlor-salicylamid $C_{14}H_{10}O_3NCl$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 5-Chlor-salicylsäureamid beim Schütteln mit Benzoylchlorid in Pyridin bei —15° (TITHERLEY, HUGHES, *Soc.* **97**, 1379). Aus 5-Chlor-salicylsäure-benzoylamid durch Kochen mit Eisessig (T., H.). — Nadeln (aus Toluol). F: 153°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln in der Kälte. — Lagert sich in der Hitze in 5-Chlor-salicylsäure-benzoylamid um. Leitet man Chlorwasserstoff in die Lösung in Anisol bei 150° und läßt das entstehende Wasser mit dem Anisol abdestillieren, so erhält man 4'-Chlor-4-oxo-2-phenyl-5.6-[benzo-(2'.1')]-1.3-oxazin (s. S. 47 Formel I).

3.5-Dichlor-2-oxy-benzoesäure, 3.5-Dichlor-salicylsäure $C_7H_4O_3Cl_2$ = $HO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO_2H$ *(S. 104)*. *B.* Man erwärmt Salicylsäure mit konz. Schwefelsäure und leitet in das Reaktionsgemisch Chlor ein (DATTA, *Am. Soc.* **41**, 2037). — **Cholinsalz.** Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 78—80° (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 290523; *C.* **1916** I, 536; *Frdl.* **12**, 884). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Äther.

3.5-Dichlor-2-allyloxy-benzoesäure, Allyläther-3.5-dichlor-salicylsäure $C_{10}H_8O_3Cl_2$ = $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Allyläther-3.5-dichlor-salicylsäure-methylester durch Verseifen mit methylalkoholischer Natronlauge (CLAISEN, *A.* **418**, 85). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 118° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen bis zum Sieden 3.5-Dichlor-2-oxy-1-allyl-benzol.

3.5-Dichlor-salicylsäuremethylester $C_8H_6O_3Cl_2$ = $HO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 105)*. *B.* Aus Salicylsäuremethylester in Eisessig durch Sättigen mit Chlor in der Wärme (CLAISEN, *A.* **418**, 85). — F: 147°.

Allyläther-3.5-dichlor-salicylsäuremethylester $C_{11}H_{10}O_3Cl_2$ = $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dichlor-salicylsäuremethylester durch Kochen mit Allylbromid und Kaliumcarbonat in Methyläthylketon (CLAISEN, *A.* **418**, 85). — Kp_{16}: 160°.

3-Brom-2-oxy-benzoesäure, 3-Brom-salicylsäure $C_7H_5O_3Br$ = $HO\cdot C_6H_3Br\cdot CO_2H$ *(S. 107)*. *B.* Aus 8-Brom-2.3-dimethyl-chromon durch Kochen mit verd. Alkali (SIMONIS, SCHUHMANN, *B.* **50**, 1146).

4-Brom-2-oxy-benzoesäure, 4-Brom-salicylsäure $C_7H_5O_3Br$ = $HO\cdot C_6H_3Br\cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von 7-Brom-2.3-dimethyl-chromon mit 4%iger Natronlauge (SIMONIS, *B.* **50**, 784). — Nadeln (aus Wasser). F: 212°.

5-Brom-2-oxy-benzoesäure, 5-Brom-salicylsäure $C_7H_5O_3Br$ = $HO\cdot C_6H_3Br\cdot CO_2H$ *(S. 107)*. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: KENDALL, *C.* **1914** I, 842. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,41\times10^{-3}$ (K.). — $PbC_7H_3O_3Br + H_2O$. Amorph (OECHSNER DE CONINCK, GÉRARD, *C. r.* **160**, 627; *Bl.* [4] **17**, 284). — $Fe_4(C_7H_4O_3Br)_6(C_7H_3O_3Br)_3 + 8H_2O$(?). Violetter Niederschlag (CLAASZ, *Ar.* **253**, 358).

5-Brom-salicylsäureamid $C_7H_6O_2NBr$ = $HO\cdot C_6H_3Br\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 109)*. *B.* Aus Salicylamid und Brom in siedendem Chloroform (HUGHES, TITHERLEY, *Soc.* **99**, 25). —

I. Br·C₆H₃<CO—NH / O—CH·C₆H₅ II. Br·C₆H₃<CO—N / O—C·C₆H₅

F: 238°. — Liefert beim Erhitzen mit Benzaldehyd und wenig alkoh. Salzsäure 4'-Brom-4-oxo-2-phenyl-2.3-dihydro-5.6-[benzo-(2'.1')]-1.3-oxazin (Formel I). Bei der Einw. von Benzoyl-

chlorid in Pyridin bei —15° erhält man O-Benzoyl-5-brom-salicylamid. — Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

5-Brom-salicylsäure-benzalamid $C_{14}H_{10}O_2NBr = HO \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4'-Brom-4-oxo-2-phenyl-2.3-dihydro-5.6-[benzo-(2'.1')]-1.3-oxazin (s. Formel I, S. 48), in Pyridin durch Schütteln mit Natronlauge (HUGHES, TITHERLEY, *Soc.* **99**, 26). — Amorph. Sehr wenig löslich. — Liefert beim Erhitzen auf 100—150° oder beim Erhitzen mit Lösungsmitteln das Ausgangsmaterial zurück.

5-Brom-salicylsäure-benzoylamid, N-Benzoyl-5-brom-salicylamid $C_{14}H_{10}O_3NBr = HO \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus O-Benzoyl-5-brom-salicylamid beim Schmelzen oder beim Kochen mit verd. Alkohol (HUGHES, TITHERLEY, *Soc.* **99**, 28). Aus 4'-Brom-4-oxo-2-phenyl-5.6-[benzo-(2'.1')]-1.3-oxazin (s. Formel II, S. 48) durch Einw. von heißen wäßrig-alkoholischen Säuren (H., T.). — Krystalle (aus Eisessig). F: 249°. Sehr wenig löslich. — Liefert beim Kochen mit Eisessig O-Benzoyl-5-brom-salicylamid.

O-Benzoyl-5-brom-salicylamid $C_{14}H_{10}O_3NBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 5-Brom-salicylsäureamid und Benzoylchlorid in Pyridin bei —15° (HUGHES, TITHERLEY, *Soc.* **99**, 28). Aus 5-Brom-salicylsäure-benzoylamid durch Kochen mit Eisessig (H., T.). — Nadeln (aus Toluol). F: 154°. Schwer löslich. — Lagert sich beim Kochen mit Alkohol oder beim Schmelzen in 5-Brom-salicylsäure-benzoylamid um. Leitet man Chlorwasserstoff in die Lösung in Anisol bei 150° ein und läßt das entstehende Wasser mit dem Anisol abdestillieren, so erhält man 4'-Brom-4-oxo-2-phenyl-5.6-[benzo-(2'.1')]-1.3-oxazin (s. Formel II, S. 48) und geringe Mengen 5-Brom-salicylsäure-benzoylamid.

3.5-Dibrom-2-oxy-benzoesäure, 3.5-Dibrom-salicylsäure $C_7H_4O_3Br_2 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$ *(S. 109)*. *B.* Beim Erhitzen von 2.3.5-Tribrom-benzoesäure mit Wasser-Kaliumcarbonat und wenig Kupfer (ULLMANN, KOPETSCHNI, *B.* **44**, 429). Aus 6.8-Dibrom-2.3-dimethyl-chromon durch Kochen mit 4%iger Natronlauge (SIMONIS, SCHUHMANN, *B.* **50**, 1148). — F: 228° (U., K.). — Gibt mit Alkalihypobromit 2.4.6-Tribrom-phenol (U., K.). — $PbC_7H_2O_3Br_2$. Amorph (OECHSNER DE CONINCK, GÉRARD, *C. r.* **160**, 627).

3.5-Dibrom-2-methoxy-benzoesäure, Methyläther-3.5-dibrom-salicylsäure $C_8H_6O_3Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$ *(S. 110)*. *B.* Aus 3.5.β-Tribrom-2-methoxy-styrol bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton (FRIES, MOSKOPP, *A.* **372**, 204).

3.5-Dibrom-salicylsäuremethylester $C_8H_6O_3Br_2 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 110)*. *B.* Aus Salicylsäuremethylester und Brom in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Eisen (KAUFFMANN, EGNER, *B.* **46**, 3786).

3.5-Dibrom-salicylsäurechlorid $C_7H_3O_2ClBr_2 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot COCl$ *(S. 111)*. Bei der Einw. von Pyridin auf 3.5-Dibrom-salicylsäurechlorid in absol. Äther unter Kühlung erhält man Poly-[3.5-dibrom-salicylid] (s. u.) (BENARY, REITER, SOENDEROP, *B.* **50**, 75).

Poly-[3.5-dibrom-salicylid] von Benary, Reiter, Soenderop $[C_7H_2O_2Br_2]_x$. *B.* Bei der Einw. von Pyridin auf 3.5-Dibrom-salicylsäurechlorid in absol. Äther unter Kühlung (BENARY, REITER, SOENDEROP, *B.* **50**, 75). — Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 316°. Schwer löslich in Chloroform und Benzol, leichter in Nitrobenzol, unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Petroläther und Eisessig.

4.5-Dibrom-2-oxy-benzoesäure, 4.5-Dibrom-salicylsäure $C_7H_4O_3Br_2 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$ *(S. 112)*. *B.* In sehr geringer Menge durch Kochen von diazotierter 4.5-Dibrom-2-amino-benzoesäure mit Wasser oder verd. Schwefelsäure (LESSER, WEISS, *B.* **46**, 3944). — Schwer löslich in Wasser.

x-Jod-2-oxy-benzoesäure, x-Jod-salicylsäure $C_7H_5O_3I = HO \cdot C_6H_3I \cdot CO_2H$[1]. *B.* Aus Salicylsäure und Jod-Kaliumjodid in Kalilauge unter Kühlung (HAASE, D. R. P. 224536; *C.* **1910 II**, 700; *Frdl.* **10**, 1123). Aus Salicylsäure durch Einw. von Jod in ammoniakalischer Lösung (DATTA, PROSAD, *Am. Soc.* **39**, 447). Aus Salicylsäure und der berechneten Menge Jod in Schwefelkohlenstoff (OECHSNER DE CONINCK, GÉRARD, *C. r.* **160**, 628). — F: 193° (D., P.), 197° (H.). — $BaC_7H_3O_3I$. Amorph (OE. DE C., G.).

Acetyl-x-jod-salicylsäure $C_9H_7O_4I = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3I \cdot CO_2H$. *B.* Aus x-Jod-salicylsäure durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (HAASE, D. R. P. 224537; *C.* **1910 II**, 701; *Frdl.* **10**, 1124). — Nadeln (aus Eisessig oder Toluol). F: 175°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

[1]) Vgl. 3-Jod-salicylsäure und 5-Jod-salicylsäure, *Hptw.*, *S. 112*. Über die Einheitlichkeit und die gegenseitigen Beziehungen der unter x-Jod-salicylsäure aufgeführten Präparate ist nichts bekannt.

x-Jod-salicylsäure-[4-nitro-benzylester] $C_{14}H_{10}O_5NI = HO\cdot C_6H_3I\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Man kocht 4-Nitro-benzylbromid mit x-jod-salicylsaurem Natrium in verd. Alkohol (LYONS, REID, *Am. Soc.* **39**, 1737). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 141°.

x-Jod-salicylsäureamid $C_7H_6O_2NI = HO\cdot C_6H_3I\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Salicylsäureamid und Jod-Kaliumjodid in Natronlauge unter Kühlung (HAASE, D. R. P. 224346; *C.* **1910 II**, 606; *Frdl.* **10**, 1122). — Blättchen. F: 230—231°. Unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

3.5-Dijod-2-oxy-benzoesäure, 3.5-Dijod-salicylsäure $C_7H_4O_3I_2 = HO\cdot C_6H_2I_2\cdot CO_2H$ *(S. 113)*. *B.* Aus Salicylsäure und der berechneten Menge Jod in Schwefelkohlenstoff (OECHSNER DE CONINCK, GÉRARD, *C. r.* **160**, 627). — Spaltet bei Behandlung mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel in Wasser oder verd. Alkohol alles Jod als HI ab (KELBER, *B.* **50**, 309). — Natriumsalz. Lösungsvermögen der wäßr. Lösung für organische Substanzen: NEUBERG, *Bio. Z.* **76**, 144. — $BaC_7H_2O_3I_2$. Amorph (OE. DE C., G.). — Cholinsalz. Krystalle (aus Äther und Alkohol). F: 117—118° (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 290523; *C.* **1916 I**, 536; *Frdl.* **12**, 884). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. — 3.5-Dijod-salicylsaures Trimethyl-[β-oxy-äthyl]-arsoniumhydroxyd (vgl. Ergw. Bd. III/IV, S. 575). F: 140° (Chem. Werke Grenzach, D. R. P. 305772; *C.* **1918 II**, **83**; *Frdl.* **13**, 968). Luftbeständig. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — 3.5-Dijod-salicylsaures Triäthyl-[β-oxy-äthyl]-arsoniumhydroxyd (vgl. Ergw. Bd. III/IV, S. 575). F: 118° (Chem. W. G.). Luftbeständig. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

3-Nitro-2-oxy-benzoesäure, 3-Nitro-salicylsäure $C_7H_5O_5N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$ *(S. 114)*. *B.* Beim Kochen von 2-Nitro-phenol mit Tetrachlorkohlenstoff und Natronlauge in Gegenwart von Kupfer (ZELTNER, LANDAU, D. R. P. 258887; *C.* **1913 I**, 1641; *Frdl.* **11**, 209). Man diazotiert 3-Nitro-5-amino-2-methoxy-benzoesäure und behandelt das Diazoniumsalz mit heißer Natriummethylat-Lösung (SIMONSEN, RAU, *Soc.* **111**, 232). — Schmilzt krystallwasserhaltig bei 125° (Z., L.; S., R.), wasserfrei bei 145—146° (Z., L.), 144° (S., R.).

3-Nitro-2-methoxy-benzoesäure, Methyläther-3-nitro-salicylsäure $C_8H_7O_5N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Nitro-2-methoxy-benzaldehyd durch Oxydation mit Permanganat in Aceton, mit ammoniakalischer Silberlösung oder mit Wasserstoffperoxyd (STOERMER, *B.* **44**, 655). Aus 3-Nitro-2-methoxy-toluol durch Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung (SIMONSEN, RAU, *Soc.* **111**, 224). Aus 2-Methoxy-benzoesäure durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) unter Kühlung, neben Methyläther-5-nitro-salicylsäure (Hauptprodukt) (S., R., *Soc.* **111**, 228). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 194° (ST.), 194° bis 195° (S., R.). — Wird durch Kochen mit Sodalösung zu 3-Nitro-salicylsäure verseift (ST.). — $AgC_8H_6O_5N$. Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (S., R.).

Benzoyl-3(?)-nitro-salicylsäure $C_{14}H_9O_6N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Dicarbäthoxyprotocatechuyl-3(?)-nitro-salicylsäure durch Einw. von Benzoylchlorid und Kaliumcyanid (FRANCIS, NIERENSTEIN, *A.* **382**, 204). — Krystalle (aus Alkohol). F: 117°.

3-Nitro-2-oxy-benzonitril, 3-Nitro-salicylsäurenitril, 6-Nitro-2-cyan-phenol[1]) $C_7H_4O_3N_2 = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CN$. *B.* Aus Salicylsäurenitril durch Einw. von konz. Salpetersäure in Eisessig unter Kühlung, neben 5-Nitro-salicylsäurenitril (COUSIN, VOLMAR, *C. r.* **159**, 330; *C.* **1915 I**, 669). — Goldgelbe Prismen (aus 90%igem Alkohol). F: 132—133° (korr.). Löslich in siedendem Alkohol, Benzol und Chloroform, sehr wenig löslich in Äther, unlöslich in Wasser. — $KC_7H_3O_3N_2$. Orangerote prismatische Nadeln. Löslich in Wasser.

4-Nitro-2-oxy-benzoesäure, 4-Nitro-salicylsäure $C_7H_5O_5N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$ *(S. 116)*. *B.* Aus 6-Nitro-indoxazen-carbonsäure-(3)-methylester (Syst. No. 4308) durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150° (BORSCHE, *A.* **390**, 18). — F: 235° (Zers.). — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) 2.4.6-Trinitro-resorcin.

4-Nitro-2-methoxy-benzoesäure, Methyläther-4-nitro-salicylsäure $C_8H_7O_5N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Nitro-5-amino-2-methoxy-benzoesäure durch Diazotieren und Verkochen des Diazoniumsalzes mit Alkohol (SIMONSEN, RAU, *Soc.* **111**, 232). Aus 4-Nitro-2-methoxy-toluol durch Oxydation (S., R.). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt bei 105—106°, wird wieder fest und schmilzt dann bei 131—132°. F: (wasserfrei) 147°.

Methyläther-4-nitro-salicylsäuremethylester $C_9H_9O_5N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Nadeln (aus Methanol). F: 88—89° (SIMONSEN, RAU, *Soc.* **111**, 232).

---

[1]) Von COUSIN, VOLMAR irrtümlich als 3-Nitro-2-cyan-phenol formuliert.

4-Nitro-salicylsäureäthylester $C_9H_9O_5N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-salicylsäure durch Erwärmen mit alkoh. Schwefelsäure (BORSCHE, *A.* **390**, 18). — Bitter schmeckende Nadeln (aus Alkohol). F: 87°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Ligroin. — Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine dunkelrote Färbung.

4-Nitro-salicylsäureamid $C_7H_6O_4N_2 = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Nitro-salicylsäureäthylester durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 100° (BORSCHE, *A.* **390**, 18). — Gelbliche Nädelchen (aus Alkohol + Essigsäure). F: 192—194°.

4-Nitro-2-oxy-benzonitril, 4-Nitro-salicylsäurenitril, 5-Nitro-2-cyan-phenol $C_7H_4O_3N_2 = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CN$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-toluol durch Einw. von Isoamylnitrit und Natriumäthylat-Lösung; in besserer Ausbeute durch Erwärmen von 2.4-Dinitro-benzaldoxim mit Natriumäthylat-Lösung (BORSCHE, *A.* **390**, 12, 14). Aus 6-Nitro-3-acetyl-indoxazen (Syst. No. 4279) oder 6-Nitro-3-benzoyl-indoxazen (Syst. No. 4283) durch Erwärmen mit Natronlauge bezw. neben diesen Verbindungen bei ihrer in Gegenwart von Natriumäthylat verlaufenden Darstellung aus 2.4-Dinitro-phenylaceton + Isoamylnitrit, α-Isonitroso-α-[2.4-dinitro-phenyl]-aceton bezw. ω-Oximino-ω-[2.4-dinitro-phenyl]-acetophenon (B., *A.* **390**, 20, 25, 26, 29). Aus 6-Nitro-indoxazen-carbonsäure-(3) (Syst. No. 4308) bezw. ihrem Methylester durch Kochen mit Wasser bezw. mit verd. Natronlauge (B., *A.* **390**, 10, 12; vgl. LINDEMANN, CISSÉE, *A.* **469**, 45). — Gelbliche Nadeln mit 1 H_2O (aus sehr verd. Methanol). Gibt das Krystallwasser bei 100—110° ab und schmilzt dann bei 160—161°. Die wasserfreie Substanz ist hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in heißem Wasser, Benzol und Chloroform. Löslich in Alkalien mit gelbroter Farbe.

Acetyl-4-nitro-salicylsäurenitril $C_9H_6O_4N_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CN$. *B.* Aus 4-Nitro-salicylsäurenitril durch Kochen mit Acetanhydrid (BORSCHE, *A.* **390**, 14). — Gelbliche Nadeln (aus Methanol). F: 100°.

Benzoyl-4-nitro-salicylsäurenitril $C_{14}H_8O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CN$. *B.* Aus 4-Nitro-salicylsäurenitril und Benzoylchlorid in Pyridin (BORSCHE, *A.* **390**, 15). — Krystalle (aus Alkohol). F: 122°.

5-Nitro-2-oxy-benzoesäure, 5-Nitro-salicylsäure $C_7H_5O_5N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$ *(S. 116)*. *B.* Aus Salicylsäure beim Erhitzen mit 1 Tl. Salpetersäure (D: 1,41) und 4 Tln. Wasser auf dem Wasserbad (MELDOLA, FOSTER, BRIGHTMAN, *Soc.* **111**, 536). Aus 3.6-Dinitro-cumarin durch Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung bei 0° (CLAYTON, *Soc.* **97**, 1401). Aus α-Disalicylid („Salosalicylid") (Syst. No. 2767) bei der Einw. von konz. Salpetersäure (SCHROETER, *B.* **52**, 2231).

5-Nitro-2-methoxy-benzoesäure, Methyläther-5-nitro-salicylsäure $C_8H_7O_5N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$ *(S. 117)*. Die im *Hptw.*, *S. 117* als Methyläther-5-nitro-salicylsäure beschriebenen, durch Nitrierung von Methyläthersalicylsäure erhaltenen Produkte waren vermutlich Gemische aus Methyläther-3-nitro-salicylsäure und Methyläther-5-nitro-salicylsäure (vgl. SIMONSEN, RAU, *Soc.* **111**, 223, 228). — *B.* Man diazotiert 5-Nitro-3-amino-2-methoxy-benzoesäure, zersetzt das Diazoniumsalz und behandelt das Reaktionsgemisch mit Dimethylsulfat und Alkali (SIMONSEN, RAU, *Soc.* **111**, 227). Man trennt die Methyläther-5-nitro-salicylsäure von der Methyläther-3-nitro-salicylsäure über das Barium- und das Calciumsalz; die Salze der Methyläther-3-nitro-salicylsäure sind leichter löslich (S., R., *Soc.* **111**, 228). — Blättchen oder Platten (aus Wasser). F: 161°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und heißem Wasser, sehr wenig in Benzol. — $AgC_8H_6O_5N$. Weißer Niederschlag. — $Ca(C_8H_6O_5N)_2 + 4H_2O$. Prismatische Nadeln (aus Wasser). — $Ba(C_8H_6O_5N)_2 + 3H_2O$. Strohgelbe Nadeln (aus Wasser).

S. 117, Z. 5 v. u. statt „HALL" lies „HALE".

Phenyläther-5-nitro-salicylsäure, 4-Nitro-diphenyläther-carbonsäure-(2) $C_{13}H_9O_5N = C_6H_5\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$ *(S. 118)*. *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes der 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure mit Phenolnatrium in Gegenwart von Kupferpulver auf ca. 170° (PURGOTTI, *G.* **44** I, 643). — F: 168°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad erhält man 2-Nitro-xanthon.

o-Tolyläther-5-nitro-salicylsäure $C_{14}H_{11}O_5N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Analog dem Phenyläther (PURGOTTI, *G.* **44** I, 643). — Blättchen. F: 187—188°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

m-Tolyläther-5-nitro-salicylsäure $C_{14}H_{11}O_5N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Analog dem Phenyläther (PURGOTTI, *G.* **44** I, 643). — Krystalle. F: 172°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

p-Tolyläther-5-nitro-salicylsäure $C_{14}H_{11}O_5N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Analog dem Phenyläther (PURGOTTI, *G.* **44** I, 643). — Krystalle. F: 165°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

Thymyläther-5-nitro-salicylsäure $C_{17}H_{17}O_5N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Analog dem Phenyläther (PURGOTTI, *G.* 44 I, 643). — Blättchen. F: 177°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

[3-Oxy-phenyläther]-5-nitro-salicylsäure $C_{13}H_9O_6N = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Analog dem Phenyläther (PURGOTTI, *G.* 44 I, 643). — Gelbliche Krystalle. F: 212°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther.

4-Nitro-phenoxyessigsäure-carbonsäure-(2), 4-Nitro-2-carboxy-phenoxyessigsäure, 5-Nitro-salicylsäure-O-essigsäure $C_9H_7O_7N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Nitro-2-formyl-phenoxyessigsäure durch Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 2213). — Gelbliche mikroskopische Krystalle. Färbt sich bei 235° gelb; F: 238—240° (Zers.). Sehr wenig löslich. — Gibt beim Kochen mit Bromwasserstoff in Eisessig 5-Nitro-salicylsäure.

Methyläther-5-nitro-salicylsäuremethylester $C_9H_9O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Methyläther-5-nitro-salicylsäure durch Einw. von Methyljodid (SIMONSEN, RAU, *Soc.* 111, 229). In sehr geringer Ausbeute aus 5-Nitro-salicylsäure durch Einw. von überschüssigem Dimethylsulfat (S., R.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 99—100°.

4-Nitro-phenoxyessigsäureäthylester-carbonsäureäthylester-(2), 4-Nitro-2-carbäthoxy-phenoxyessigsäureäthylester, 5-Nitro-salicylsäureäthylester-O-essigsäureäthylester $C_{13}H_{15}O_7N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-2-carboxy-phenoxyessigsäure durch Kochen mit alkoh. Schwefelsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 2214). — Nadeln (aus 95%igem Alkohol). F: 75—76° (korr.). Leicht löslich außer in Alkohol und Ligroin.

5-Nitro-2-oxy-benzonitril, 5-Nitro-salicylsäurenitril, 4-Nitro-2-cyan-phenol[1]) $C_7H_4O_3N_2 = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$ *(S. 119)*. *B.* Neben 3-Nitro-salicylsäurenitril durch Einw. von konz. Salpetersäure auf Salicylsäurenitril in Eisessig in der Kälte (COUSIN, VOLMAR, *C.* 1915 I, 669; *C. r.* 159, 330). — F: 196°.

Methyläther-5-nitro-salicylsäurenitril $C_8H_6O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$ *(S. 119)*. *B.* Aus 5-Nitro-6-amino-2-methoxy-benzonitril durch Diazotieren und Verkochen (BLANKSMA, *C.* 1912 II, 339). — Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 150° 5-Nitro-salicylsäure.

6-Nitro-2-methoxy-benzoesäure, Methyläther-6-nitro-salicylsäure $C_8H_7O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 6-Nitro-3-amino-2-methoxy-benzoesäure durch Diazotieren und Zersetzen (SIMONSEN, RAU, *Soc.* 111, 227). — Nadeln (aus Wasser). F: 179—180°. — $AgC_8H_6O_5N$. Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser.

Methyläther-6-nitro-salicylsäurenitril $C_8H_6O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$ *(S. 120)*. Gibt bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure Methyläther-5.6-dinitro-salicylsäurenitril (BLANKSMA, *C.* 1912 II, 339).

Äthyläther-6-nitro-salicylsäurenitril $C_9H_8O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$ *(S. 120)*. Gibt bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure Äthyläther-5.6-dinitro-salicylsäurenitril (BLANKSMA, *C.* 1912 II, 339).

3-Chlor-5-nitro-2-oxy-benzoesäure, 3-Chlor-5-nitro-salicylsäure $C_7H_4O_5NCl = HO \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus diazotierter 5-Nitro-3-amino-salicylsäure durch Einw. von Kupferchlorür in salzsaurer Lösung (MELDOLA, FOSTER, BRIGHTMAN, *Soc.* 111, 541). — Nadeln (aus Wasser). F: 202—203°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

3-Brom-5-nitro-2-oxy-benzoesäure, 3-Brom-5-nitro-salicylsäure $C_7H_4O_5NBr = HO \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot CO_2H$ *(S. 121)*. *B.* Aus diazotierter 5-Nitro-3-amino-salicylsäure durch Einw. von Kupferbromür in Bromwasserstoffsäure (MELDOLA, FOSTER, BRIGHTMAN, *Soc.* 111, 544). — F: 226—227°.

x.x-Dibrom-4-nitro-salicylsäurenitril $C_7H_2O_3N_2Br_2 = HO \cdot C_6HBr_2(NO_2) \cdot CN$. *B.* Aus 4-Nitro-salicylsäurenitril und Brom in Eisessig bei Gegenwart von krystallisiertem Natriumacetat (BORSCHE, *A.* 390, 15). — Blättchen (aus Alkohol). F: 193° (Zers.).

3.5-Dinitro-2-oxy-benzoesäure, 3.5-Dinitro-salicylsäure $C_7H_4O_7N_2 = HO \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2H$ *(S. 122)*. *B.* Aus Salicylsäure durch Einw. von Salpeterschwefelsäure unter Eiskühlung (MELDOLA, FOSTER, BRIGHTMAN, *Soc.* 111, 539). Aus 2.3.5-Trinitro-benzoesäure durch Kochen mit Wasser (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] 24 I, 894). — F: 173° bis 174° (M., F., B.). — $Ba(C_7H_3O_7N_2)_2$. Löslichkeit bei 25° in Wasser: 0,63 g in 100 cm³ Lösung, in Alkohol: 0,38 g in 100 cm³ Lösung (W. FISCHER, Ж. 46, 1265; *Ph. Ch.* 92, 594).

---

[1]) Von COUSIN, VOLMAR irrtümlich als 5-Nitro-2-cyan-phenol formuliert.

Äthyläther-3.5-dinitro-salicylsäure $C_9H_8O_7N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2H$ *(S. 122)*. *B.* Aus 2.3.5-Trinitro-benzoesäure durch Erhitzen mit Alkohol im Rohr auf 125° (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **24** I, 894; C., Priv.-Mitt.).

Phenyläther - 3.5 - dinitro - salicylsäure, 4.6 - Dinitro - diphenyläther - carbonsäure-(2) $C_{13}H_8O_7N_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2H$ *(S. 122)*. *B.* Zur Bildung aus dem Natriumsalz der 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure und Phenolnatrium bei 140° vgl. PURGOTTI, *G.* **44** I, 641.

o-Tolyläther-3.5-dinitro-salicylsäure $C_{14}H_{10}O_7N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus der Natriumverbindung des o-Kresols und dem Natriumsalz der 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure bei 140° (PURGOTTI, *G.* **44** I, 642). — Hellgelbe Krystalle. F: 130°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Benzol.

m - Tolyläther - 3.5 - dinitro - salicylsäure $C_{14}H_{10}O_7N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Analog dem o-Tolyläther (PURGOTTI, *G.* **44** I, 642). — Gelbliche Nadeln. F: 164°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

p-Tolyläther-3.5-dinitro-salicylsäure $C_{14}H_{10}O_7N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Analog dem o-Tolyläther (PURGOTTI, *G.* **44** I, 642). — Hellgelbe Krystalle. F: 157,5°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Phenyläther-3.5-dinitro-salicylsäureäthylester $C_{15}H_{12}O_7N_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Krystalle. F: 98° (PURGOTTI, *G.* **44** I, 642).

o - Tolyläther - 3.5 - dinitro - salicylsäureäthylester $C_{16}H_{14}O_7N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Hellgelbe Krystalle. F: 88° (PURGOTTI, *G.* **44** I, 642). Leicht löslich in Alkohol.

Methyläther - 3.5 - dinitro - salicylsäurenitril $C_8H_5O_5N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CN$ *(S. 124)*. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (BLANKSMA, *C.* **1912** II, 339).

4.x-Dinitro-salicylsäurenitril $C_7H_3O_5N_3 = HO \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CN$. *B.* Aus 4-Nitro-salicylsäurenitril und Salpetersäure (D: 1,52) unter Eiskühlung (BORSCHE, *A.* **390**, 16). — Gelbe Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 174°.

Methyläther - 5.6 - dinitro - salicylsäurenitril $C_8H_5O_5N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CN$. *B.* Aus Methyläther-6-nitro-salicylsäurenitril und Salpeterschwefelsäure (BLANKSMA, *C.* **1912** II, 339). — F: 113°. — Die NO_2-Gruppe in Stellung 6 ist beweglich und durch NH_3, $NH \cdot CH_3$, OH, $O \cdot CH_3$ und CN ersetzbar.

Äthyläther - 5.6 - dinitro - salicylsäurenitril $C_9H_7O_5N_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CN$. *B.* Aus Äthyläther-6-nitro-salicylsäurenitril durch Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure (BLANKSMA, *C.* **1912** II, 339). — F: 63°. — Reagiert analog dem Methyläther.

Schwefelanaloga der Salicylsäure.

2-Mercapto-benzoesäure (Thiosalicylsäure) und ihre Derivate.

2-Mercapto-benzoesäure, Thiosalicylsäure $C_7H_6O_2S = HS \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 125)*. *B.* Aus Diphenyldisulfid-dicarbonsäure-(2.2') durch Erwärmen mit Zinn bezw. Zinkstaub, Eisessig und konz. Salzsäure (HINSBERG, *B.* **43**, 652). Aus Diphenyldisulfid-dicarbonsäure-(2.2'), durch Erwärmen mit Glucose und Natronlauge (CLAASZ, *B.* **45**, 2427). Aus Diphenyltrisulfid-dicarbonsäure-(2.2') (S. 58) durch Erwärmen mit Zinn, Eisessig und konz. Salzsäure (H., *B.* **43**, 1878). Beim Kochen von Thioflavon mit alkoh. Natronlauge (RUHEMANN, *B.* **46**, 3385, 3394). — Zur *Darstellung* aus Diphenyldisulfid-dicarbonsäure-(2.2') vgl. Organic Syntheses **12** [New York 1932], S. 77. — Die gelbe Thiosalicylsäure wird durch Erhitzen auf 200° oder durch Erwärmen mit Zinnchlorür und Eisessig in eine farblose Modifikation vom Schmelzpunkt 164—165° übergeführt (H.). — Liefert mit Benzol und konz. Schwefelsäure Thioxanthon; reagiert analog mit Toluol unter Bildung von x-Methyl-thioxanthon, mit Phenol unter Bildung von x-Oxy-thioxanthon (DAVIS, SMILES, *Soc.* **97**, 1296; CHRISTOPHER, SM., *Soc.* **99**, 2050). Mit p-Chlor-toluol und konz. Schwefelsäure entstehen 4-Chlor-1-methyl-thioxanthon und 1-Chlor-4-methyl-thioxanthon (ULLMANN, v. GLENCK, *B.* **49**, 2491). Mit Naphthalin und konz. Schwefelsäure erhält man Benzothioxanthon $C_6H_4{<}{}^{CO}_{S}{>}C_{10}H_6$ und Bis-thioxanthon $C_6H_4{<}{}^{CO}_{S}{>}C_{10}H_4{<}{}^{CO}_{S}{>}C_6H_4$ (D., SM.). Gibt beim Kochen mit 4-Chlor-3-jod-toluol, Kaliumcarbonat und Kupferacetat in Isoamylalkohol 6'-Chlor-3'-methyl-diphenylsulfid-carbonsäure-(2) (ULLMANN, v. GLENCK, *B.* **49**, 2494). Liefert in Gegenwart von konz. Schwefelsäure mit Acetylaceton bei 40° 3-Oxy-2-acetyl-thionaphthen, bei 50° 3-Oxy-thionaphthen, mit Benzoylaceton bei 50° 3-Oxy-2-benzoyl-thionaphthen, mit Dibenzoylmethan bei 50° 3 - Oxo - 2.2 - dibenzoyl - 2.3 - dihydro - thionaphthen (SMILES, GHOSH, *Soc.* **107**, 1380; SM., MCCLELLAND, *Soc.* **119**, 1815). Gibt mit p-Chinon in Eisessig 2'.5'-Dioxy-diphenylsulfid-

carbonsäure-(2) (CLARKE, SM., *Soc.* **99**, 1537). Liefert bei der Einw. von Malonsäure in Gegenwart von rauchender Schwefelsäure bei 75—80° oder von Chlorsulfonsäure bei 45° Thioindigo (HUTCHISON, SM., *Soc.* **101**, 571). Beim Erwärmen mit 1,5 Mol Acetessigester und konz. Schwefelsäure auf 50—55° erhält man 3-Oxy-thionaphthen (bezw. bei längerem Erhitzen oder oberhalb 70° Thioindigo) und die Verbindung $C_{12}H_8O_2S$ (s. nebenstehende Formel); bei Anwendung von 2,5 Mol Acetessigester entsteht nur die Verbindung $C_{12}H_8O_2S$ (SM., GHOSH, *Soc.* **107**, 1379; vgl. HUTCHISON, SM., *Soc.* **101**, 573; SM., McCL., *Soc.* **119**, 1813). Beim Erwärmen von Thiosalicylsäure mit konz. Schwefelsäure und Äpfelsäure auf 90° entstehen Methenyl-bis-[3-oxy-thionaphthen] $C_6H_4<^{C(OH)}_{S}>C\cdot CH:C<^{CO}_{S}>C_6H_4$ (Syst. No. 2812) und wenig 3-Oxy-2-formyl-thionaphthen (SM., MC CLELLAND, *Soc.* **119**, 1815). Liefert mit überschüssigem Oxalessigester in Gegenwart von Schwefelsäure bei 45—50° orangefarbene Nadeln vom Schmelzpunkt 186—187° (Zers.) (SM., GH., *Soc.* **107**, 1381).

C—O—CO
S—C—C=CH
CH₃

a) Derivate der Thiosalicylsäure, die lediglich durch Veränderung der Mercaptogruppe entstanden sind.

2-Methylmercapto-benzoesäure, S-Methyl-thiosalicylsäure $C_8H_8O_2S = CH_3\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 125)*. *B.* Aus der Silberverbindung der Thiosalicylsäure durch Behandeln mit Methyljodid in Methanol (HINSBERG, *B.* **43**, 653). Aus dem sauren Kaliumsalz der Thiosalicylsäure-S-essigsäure durch Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 150—160° oder in Gegenwart von Methanol auf 100° (WEGSCHEIDER, JOACHIMOWITZ, *M.* **35**, 1053). Durch Erhitzen von Diphenyldisulfid-dicarbonsäure-(2.2')-dimethylester im Rohr auf 260—280° und Verseifung des Reaktionsproduktes mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (H., *B.* **43**, 1879). Aus S-Methyl-thiosalicylsäurenitril durch Verseifen mit heißer wäßrig-alkoholischer Kalilauge (ZINCKE, SIEBERT, *B.* **48**, 1248). — F: 168—169° (W., J.), 169° (H.; Z., S.). Schwer löslich in Benzol (W., J.; Z., S.).

2'-Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure-(2) $C_{13}H_9O_4NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 126)*. Gibt bei der Einw. von 20% SO_3 enthaltender rauchender Schwefelsäure 4-Nitro-thioxanthon (BAYER & Co., D. R. P. 228756; *C.* **1910 II**, 1842; *Frdl.* **10**, 154).

4'-Chlor-2'-nitro-diphenylsulfid-carbonsäure-(2) $C_{13}H_8O_4NClS = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 2.5-Dichlor-1-nitro-benzol mit Thiosalicylsäuremethylester und Natriummethylat in Methanol + Toluol auf 140° und verseift das Reaktionsprodukt (MAYER, *B.* **43**, 595). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 155—156,5°. — Liefert bei aufeinanderfolgendem Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid in Benzol 2-Chlor-4-nitro-thioxanthon.

5'-Chlor-2'-nitro-diphenylsulfid-carbonsäure-(2) $C_{13}H_8O_4NClS = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Chlor-1.2-dinitro-benzol mit Thiosalicylsäure, Soda und Kupferpulver in Benzol (MAYER, *B.* **43**, 595). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 188° bis 189°. — Bei aufeinanderfolgender Einw. von Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid in Benzol erhält man 1-Chlor-4-nitro-thioxanthon.

2-[2.4-Dinitro-phenylmercapto]-benzoesäure, 2'.4'-Dinitro-diphenylsulfid-carbonsäure-(2) $C_{13}H_8O_6N_2S = (O_2N)_2C_6H_3\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol mit Thiosalicylsäure, Kaliumcarbonat und Kupferpulver in Benzol (MAYER, *B.* **43**, 592). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 179—180°. — Gibt bei aufeinanderfolgender Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid in siedendem Benzol [2.4-Dinitro-phenyl]-[2-benzoyl-phenyl]-sulfid, in siedendem Nitrobenzol 2.4-Dinitro-thioxanthon.

2'.4'-Dinitro-diphenylsulfoxyd-carbonsäure-(2) $C_{13}H_8O_7N_2S = (O_2N)_2C_6H_3\cdot SO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2'.4'-Dinitro-diphenylsulfid-carbonsäure-(2) durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig (MAYER, *B.* **43**, 592). — Grünlichgelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 239° bis 240°.

2'.4'-Dinitro-diphenylsulfon-carbonsäure-(2) $C_{13}H_8O_8N_2S = (O_2N)_2C_6H_3\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2'.4'-Dinitro-diphenylsulfid-carbonsäure-(2) durch Oxydation mit CrO_3 in siedendem Eisessig oder durch Oxydation des Natriumsalzes mit Permanganat (MAYER, *B.* **43**, 593). — Blättchen (aus Eisessig). Erweicht bei 200°; F: 215—217°.

2'.4'.6'-Trinitro-diphenylsulfid-carbonsäure-(2) $C_{13}H_7O_8N_3S = (O_2N)_3C_6H_2\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von Pikrylchlorid, Thiosalicylsäure, Kaliumcarbonat und Kupferpulver in Benzol (MAYER, *B.* **43**, 594). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 240—241°.

6'-Chlor-3'-methyl-diphenylsulfid-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{11}O_2ClS = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Chlor-3-jod-toluol und Thiosalicylsäure in Gegenwart von Kalium-

carbonat und etwas Kupferacetat in siedendem Amylalkohol (ULLMANN, v. GLENCK, *B.* 49, 2494). — Nadeln (aus Eisessig). F: 193° (korr.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Eisessig. — Bei der Einw. von Schwefelsäuremonohydrat erhält man 4-Chlor-1-methyl-thioxanthon.

2-p-Tolylmercapto-benzoesäure, S-p-Tolyl-thiosalicylsäure, 4'-Methyl-diphenylsulfid-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{12}O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (*S. 128*). *B.* Aus diazotierter Anthranilsäure und Thio-p-kresol (MAYER, *B.* 43, 587). — Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 100° entsteht 2-Methyl-thioxanthon.

2-p-Tolylsulfoxyd-benzoesäure, 4'-Methyl-diphenylsulfoxyd-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{12}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4'-Methyl-diphenylsulfid-carbonsäure-(2) durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig (MAYER, *B.* 43, 587). — Nadeln (aus Eisessig). Erweicht bei 236°. F: 244°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Eisessig.

2-Benzylmercapto-benzoesäure, S-Benzyl-thiosalicylsäure $C_{14}H_{12}O_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Thiosalicylsäure, Benzylchlorid und Kaliumcarbonat in siedendem verdünntem Alkohol (APITZSCH, *B.* 46, 3102). — Nadeln. F: 189°.

2-[4-Nitro-benzylmercapto]-benzoesäure, S-[4-Nitro-benzyl]-thiosalicylsäure $C_{14}H_{11}O_4NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Thiosalicylsäure, p-Nitro-benzylchlorid und Natriumcarbonat in siedendem verdünntem Alkohol (APITZSCH, *B.* 46, 3097). — Gelbliche Prismen (aus Eisessig). Sintert bei ca. 200°; F: 215,5° (korr.). Löslich in heißem Xylol, Aceton und Äther, sehr wenig löslich in Wasser und Benzol, unlöslich in Chloroform und Ligroin.

S.S'-Vinylen-bis-thiosalicylsäure $C_{16}H_{12}O_4S_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH{:}CH \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (*S. 128*). *B.* {Aus symm. Dichloräthylen ... (MÜNCH, ... 21, 2059}; BASF, D. R. P. 237773; *C.* 1911 II, 1079; *Frdl.* 10, 465). — Beim Erhitzen mit einem Gemisch aus Natriumhydroxyd und Kaliumhydroxyd auf 220—230° entsteht 3-Oxy-thionaphthen (BASF, D. R. P. 221465; *C.* 1910 I, 1767; *Frdl.* 9, 1194).

2'.5'-Dioxy-diphenylsulfid-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{10}O_4S = (HO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus p-Chinon und Thiosalicylsäure in Eisessig (CLARKE, SMILES, *Soc.* 99, 1537). — Prismen (aus Wasser). F: 199°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in Wasser. — Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure erhält man 1.4-Dioxy-thioxanthon. Gibt beim Erwärmen mit Eisenchlorid-Lösung einen roten krystallinischen Niederschlag.

2'.5'-Dimethoxy-diphenylsulfid-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{14}O_4S = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2'.5'-Dioxy-diphenylsulfid-carbonsäure-(2) durch Erhitzen mit Dimethylsulfat und Natriummethylat in Methanol (CLARKE, SMILES, *Soc.* 99, 1537). — Prismen (aus Alkohol). Sintert bei 190°; F: 195°. — Gibt bei der Einw. von konz. Schwefelsäure 1.4-Dimethoxy-thioxanthon.

S-[1.4-Dioxy-naphthyl-(2)]-thiosalicylsäure, [2-Carboxy-phenyl]-[1.4-dioxy-naphthyl-(2)]-sulfid $C_{17}H_{12}O_4S = (HO)_2C_{10}H_5 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Thiosalicylsäure und α-Naphthochinon in Eisessig (GHOSH, SMILES, *Soc.* 105, 1399). — Hellbraune Nadeln. F: 212—213°.

S-[3.4-Dioxy-naphthyl-(1)]-thiosalicylsäure, [2-Carboxy-phenyl]-[3.4-dioxy-naphthyl-(1)]-sulfid $C_{17}H_{12}O_4S = (HO)_2C_{10}H_5 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Thiosalicylsäure und β-Naphthochinon in Eisessig (GHOSH, SMILES, *Soc.* 105, 1399). — Prismen (aus Alkohol). F: 205—206°. — Gibt bei der Oxydation mit heißer Eisenchlorid-Lösung 4-[2-Carboxy-phenylmercapto]-naphthochinon-(1.2).

α.α'-Bis-[2-carboxy-phenylmercapto]-aceton, Aceton-α.α'-bis-thiosalicylsäure $C_{17}H_{14}O_5S_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Thiosalicylsäure und α.α'-Dichlor-aceton in sodaalkalischer Lösung in der Wärme (FRIEDLÄNDER, RISSE, *B.* 47, 1927). — Nadeln (aus Alkohol). F: 217,5° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, fast unlöslich in Wasser und Benzol. — Liefert bei der Einw. von Natriumacetat in heißem Essigsäureanhydrid Bis-[3-oxy-thionaphthenyl-(2)]-keton.

S-[Naphthochinon-(1.2)-yl-(4)]-thiosalicylsäure, [2-Carboxy-phenyl]-[naphthochinon-(1.2)-yl-(4)]-sulfid, 4-[2-Carboxy-phenylmercapto]-naphthochinon-(1.2) $C_{17}H_{10}O_4S = (O)_2C_{10}H_5 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von S-[3.4-Dioxy-naphthyl-(1)]-thiosalicylsäure mit heißer Eisenchlorid-Lösung (GHOSH, SMILES, *Soc.* 105, 1399). — Rote Nadeln (aus Aceton). F: 210°.

S-[Anthrachinonyl-(1)]-thiosalicylsäure, [2-Carboxy-phenyl]-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{21}H_{12}O_4S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-Chlor-anthrachinon, Thiosalicylsäure und Kaliumcarbonat in siedendem Isoamylalkohol (ULLMANN, KNECHT, *B.* 44, 3126). — Orangegelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 261° (korr.). Leicht löslich in der Siedehitze in Pyridin und Nitrobenzol mit orangeroter Farbe, löslich in Alkohol und Eisessig,

schwer löslich in Toluol. — Gibt beim Kochen mit Phosphorpentachlorid in Nitrobenzol (U., K.; U., D. R. P. 238983; *C.* 1911 II, 1289; *Frdl.* 10, 723) oder beim Erhitzen mit Zinkchlorid (BAYER & Co., D. R. P. 216480; *C.* 1910 I, 129; *Frdl.* 9, 746; U., K.; U., Priv.-Mitt.) 3.4-Phthalyl-thioxanthon.

S-[Anthrachinonyl-(2)]-thiosalicylsäure, [2-Carboxy-phenyl]-[anthrachinonyl-(2)]-sulfid $C_{21}H_{12}O_4S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Chlor-anthrachinon und Thiosalicylsäure in siedendem Isoamylalkohol in Gegenwart von Kupfer oder von wasserfreiem Kaliumcarbonat (ULLMANN, *B.* 43, 539; U., KNECHT, *B.* 44, 3128). — Orangegelbe Nadeln (aus Isoamylalkohol). F: 278° (korr.). Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, schwer in siedendem Eisessig. — Durch Erhitzen mit p-Toluolsulfochlorid auf ca. 200° erhält man 1.2-Phthalyl-thioxanthon (U., K.; U., D. R. P. 238983; *C.* 1911 II, 1289; *Frdl.* 10, 723). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe (U., K.).

1.5-Bis-[2-carboxy-phenylmercapto]-anthrachinon, Anthrachinon-1.5-bis-thiosalicylsäure $C_{28}H_{16}O_6S_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1.5-Dichlor-anthrachinon und Thiosalicylsäure in siedendem Isoamylalkohol in Gegenwart von Kaliumcarbonat (ULLMANN, KNECHT, *B.* 44, 3129; BASF, D. R. P. 234977; *C.* 1911 II, 116; *Frdl.* 10, 713). — Ziegelrote Nädelchen (aus Nitrobenzol). F: 349° (korr.) (U., K.). Löslich in der Siedehitze in Nitrobenzol und Anilin, sehr wenig löslich in Isoamylalkohol und Eisessig, fast unlöslich in Benzol (U., K.). Löslich in Alkalien mit orangeroter, in konz. Schwefelsäure mit trüber roter Farbe (U., K.). Liefert bei der Einw. von p-Toluolsulfochlorid oder Phosphorpentachlorid in siedendem Nitrobenzol (U., K., *B.* 44, 3130; U., D. R. P. 238983; *C.* 1911 II, 1289; *Frdl.* 10, 723) oder von rauchender Schwefelsäure in der Kälte (BASF) die Verbindung $C_6H_4{<}{}^{CO}_{S}{>}C_6H_2(CO)_2C_6H_2{<}{}^{CO}_{S}{>}C_6H_4$ (Syst. No. 2797).

1.8-Bis-[2-carboxy-phenylmercapto]-anthrachinon, Anthrachinon-1.8-bis-thiosalicylsäure $C_{28}H_{16}O_6S_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1.8-Dichlor-anthrachinon und Thiosalicylsäure in siedendem Isoamylalkohol bei Gegenwart von Kaliumcarbonat (ULLMANN, KNECHT, *B.* 44, 3131). — Orangerote Krystalle. F: 279° (korr.). Leicht löslich in siedendem Nitrobenzol und siedendem Anilin, schwer in siedendem Isoamylalkohol. — Gibt bei der Einw. von p-Toluolsulfochlorid in siedendem Nitrobenzol die Verbindung $C_6H_4{<}{}^{CO}_{S}{>}C_6H_2(CO)_2C_6H_2{<}{}^{CO}_{S}{>}C_6H_4$ (Syst. No. 2797).

5.8-Dioxy-1.4-bis-[2-carboxy-phenylmercapto]-anthrachinon, Chinizarin-5.8-bis-thiosalicylsäure $C_{28}H_{16}O_8S_2 = (HO_2C\cdot C_6H_4\cdot S)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Aus 5.8-Dichlor-chinizarin und Thiosalicylsäure in siedendem Amylalkohol bei Gegenwart von Kaliumacetat und Kupferacetat (FREY, *B.* 45, 1361). — Rotbraune Nadeln (aus Toluol + Essigester). F: 235°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Essigsäure mit kirschroter Farbe; löslich in Alkalien mit blauer Farbe.

S-Acetyl-thiosalicylsäure, Thioaspirin $C_9H_8O_3S = CH_3\cdot CO\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Thiosalicylsäure durch Erwärmen mit Acetylchlorid und Eisessig (HINSBERG, *B.* 43, 654). — Nadeln (aus Benzol). F: 125° (H.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, mäßig löslich in Benzol (H.). — Gibt beim Erhitzen bis auf 300° unter 15—17 mm Druck Diphenyldisulfid, Dithiodisalicylid (Syst. No. 2767), Thioxanthon, eine Verbindung $C_{14}H_8S_2$ (s. u.), Essigsäure und Essigsäureanhydrid (ANSCHÜTZ, RHODIUS, *B.* 47, 2733; vgl. F. MAYER, *B.* 42, 1133). Bei der Einw. von siedender Salzsäure erhält man Thiosalicylsäure (H.).

Verbindung $C_{14}H_8S_2$. *B.* Beim Erhitzen von S-Acetyl-thiosalicylsäure auf 190° bis 200° unter 15—17 mm Druck, neben anderen Produkten (ANSCHÜTZ, RHODIUS, *B.* 47, 2733). — Blättchen (aus Eisessig). F: 216°. — Gibt mit Isatin und Schwefelsäure eine blaue Färbung.

S-[2-Carboxy-phenyl]-thioglykolsäure, [S-Phenyl-thioglykolsäure]-o-carbonsäure, S-Carboxymethyl-thiosalicylsäure, Thiosalicylsäure-S-essigsäure $C_9H_8O_4S = HO_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 129)*. *B.* Aus Äthylxanthogensäure-[2-carboxy-phenylester] und Chloressigsäure durch Erhitzen für sich auf 160—180° oder durch Erhitzen in alkal. Lösung auf 90—100° (LESSER, D. R. P. 229067; *C.* 1911 I, 104; *Frdl.* 10, 463). Zur Bildung aus diazotierter Anthranilsäure und Thioglykolsäure vgl. WEGSCHEIDER, JOACHIMOWITZ, *M.* 35, 1042. — Bei der Oxydation mit Hypochlorit-Lösung erhält man 2-Carboxymethylsulfoxyd-benzoesäure (Höchster Farbw., D. R. P. 216725; *C.* 1910 I, 130; *Frdl.* 10, 466). Das saure Kaliumsalz gibt beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 150—160° oder mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° S-Methyl-thiosalicylsäure und S-Methyl-thiosalicylsäuremethylester (W., J., *M.* 35, 1053). — $KC_9H_7O_4S$. Etwas hygroskopisches gelbliches Krystallpulver (W., J.). — $Ag_2C_9H_6O_4S$. Feines Pulver (W., J.).

S-[2-Carboxy-phenyl]-thioglykolsäuremethylester, Thiosalicylsäure-S-essigsäuremethylester $C_{10}H_{10}O_4S = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Thiosalicylsäure-S-essigsäure durch Einw. von Methanol und Chlorwasserstoff (WEGSCHEIDER, JOACHIMOWITZ, *M.* **35**, 1050, 1052). — Krystallinisches Pulver. F: 126—127,5°.

[2-Carboxy-phenylsulfoxyd]-essigsäure, 2-Carboxymethylsulfoxyd-benzoesäure $C_9H_8O_5S = HO_2C \cdot CH_2 \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Thiosalicylsäure-S-essigsäure durch Oxydation mit alkal. Hypochlorit-Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 216725; *C.* **1910** I, 130; *Frdl.* **10**, 466). — Krystalle (aus Wasser). F: 177° (Zers.) (H. F.). — Gibt beim Erhitzen mit einem Gemisch von Kaliumacetat und Natriumacetat auf 160—170° Methenyl-bis-[3-oxy-thionaphthen] $C_6H_4{<}{}^{C(OH)}_{S}{>}C \cdot CH : C{<}{}^{CO}_{S}{>}C_6H_4$ (Syst. No. 2812) (FRIEDLÄNDER, KIELBASINSKY, *B.* **44**, 3100).

[α-Phenylmercapto-propionsäure]-o-carbonsäure, Thiosalicylsäure-S-α-propionsäure $C_{10}H_{10}O_4S = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Thiosalicylsäure durch Erwärmen mit α-Brom-propionsäure in verd. Natronlauge (v. AUWERS, *A.* **393**, 376). Aus 3-Oxo-2-methyl-2.3-dihydro-thionaphthen-carbonsäure-(2)-methylester durch Einw. von kalter alkoholischer Alkalilauge (v. AU.). — Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). F: 195°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Ligroin.

[α-Phenylmercapto-buttersäure]-o-carbonsäure, Thiosalicylsäure-S-α-buttersäure $C_{11}H_{12}O_4S = HO_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von Thiosalicylsäure mit α-Brom-buttersäure in Natronlauge (v. AUWERS, *A.* **393**, 378). Man erhitzt 3-Oxy-thionaphthen-carbonsäure-(2)-methylester mit Äthyljodid und Natriumäthylat im Rohr auf 100° und verseift mit alkoh. Alkalilauge (v. AU.). — Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). F: 171—172°.

Diphenylsulfid-dicarbonsäure-(2.2') $C_{14}H_{10}O_4S = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Thiosalicylsäure mit 2-Chlor-benzoesäure, Kaliumcarbonat, Kupferpulver und Wasser im Rohr auf 135—140° (MAYER, *B.* **43**, 588). Aus Diphenyldisulfid-dicarbonsäure-(2.2') im Rohr bei 280° (HINSBERG, *B.* **43**, 1877). — Nadeln (aus Eisessig). F: 229—230° (M.), 230—231° (H.). Sublimiert (M.). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Eisessig, schwer löslich in heißem Wasser und Chloroform (M.; H.). — Durch Oxydation mit Permanganat erhält man Diphenylsulfon-dicarbonsäure-(2.2') (M.). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht Thioxanthon-carbonsäure-(4) (M.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe; die Lösung fluoresciert grün (M.; H.).

Diphenylsulfoxyd-dicarbonsäure-(2.2') $C_{14}H_{10}O_5S = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung von Diphenylsulfoxyd-dicarbonsäure-(2.2')-dimethylester (S. 59) (MAYER, *B.* **43**, 589). — Säulen (aus Essigsäure). F: 312°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser, unlöslich in Benzol und Ligroin.

Diphenylsulfon-dicarbonsäure-(2.2') $C_{14}H_{10}O_6S = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Dinatriumsalz der Diphenylsulfid-dicarbonsäure-(2.2') durch Oxydation mit Permanganat (MAYER, *B.* **43**, 590). — Nadeln (aus Ligroin). F: 138—139°. Sublimiert leicht. Leicht löslich in Essigsäure und Alkohol, schwer in Wasser und Ligroin.

Diphenyldisulfid-dicarbonsäure-(2.2') („Dithiosalicylsäure") $C_{14}H_{10}O_4S_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (*S. 129*). *B.* Aus Thiosalicylsäure durch Erhitzen mit Eisenchlorid in alkoh. Salzsäure (PRESCOTT, SMILES, *Soc.* **99**, 644; vgl. LIST, STEIN, *B.* **31**, 1668). Man setzt *o*-Cyan-benzolsulfochlorid mit Hydrazin in Benzol um und kocht das Reaktionsprodukt $C_6H_4{<}{}^{SO_2 \text{———} NH}_{C(NH \cdot NH_2):N}$ (Syst. No. 4547) mit verd. Salzsäure (SCHRADER, *J. pr.* [2] **96**, 184). Aus der Verbindung $C_6H_4{<}{}^{CS}_{S}{>}S$ beim Kochen mit Alkali oder bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol (MANNESSIER, *G.* **46** I, 237). — Zur *Darstellung* aus Anthranilsäure vgl. Organic Syntheses **12** [New York 1932], S. 76. — Gibt beim Erhitzen im Rohr auf 280° Diphenylsulfid-dicarbonsäure-(2.2') und eine Verbindung $C_{14}H_8O_2S_4$ (s. u.) (HINSBERG, *B.* **43**, 1877). Reduktion zu Thiosalicylsäure s. dort, S. 53. Liefert beim Schütteln mit Benzol und konz. Schwefelsäure Thioxanthon (P., SM.; M.); reagiert analog mit anderen Benzolkohlenwasserstoffen (P., SM.; MARSDEN, SM., *Soc.* **99**, 1355). Reagiert mit Acetessigester wie Thiosalicylsäure (HUTCHISON, SM., *Soc.* **101**, 573).

Verbindung $C_{14}H_8O_2S_4$. *B.* Aus Diphenyldisulfid-dicarbonsäure-(2.2') im Rohr bei 280° (HINSBERG, *B.* **43**, 1878). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 75—76°. Löslich in Chloroform. Unlöslich in Sodalösung und Natronlauge. — Gibt beim Kochen mit verd. Natronlauge Diphenyltrisulfid-dicarbonsäure-(2.2')(?) (S. 58).

Diphenyldisulfoxyd-dicarbonsäure-(2.2') $C_{14}H_{10}O_6S_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot SO\cdot SO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ [1]). *B.* Aus Benzoesäure-sulfinsäure-(2) durch Einw. von konz. Schwefelsäure (HILDITCH, *Soc.* **97**, 2591). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 228°.

Diphenyltrisulfid-dicarbonsäure-(2.2') (?) $C_{14}H_{10}O_4S_3 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot S_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$(?). *B.* Aus der Verbindung $C_{14}H_8O_2S_4$ (S. 57) beim Kochen mit verd. Natronlauge (HINSBERG, *B.* **43**, 1878). — Flocken. F: ca. 300°. Sehr wenig löslich. — Gibt beim Erwärmen mit Zinn, Eisessig und konz. Salzsäure Thiosalicylsäure und Schwefelwasserstoff.

b) Derivate der Thiosalicylsäure, die durch Veränderung der Carboxylgruppe (bezw. durch Veränderung der Carboxylgruppe und der Mercaptogruppe) entstanden sind.

Thiosalicylsäuremethylester $C_8H_8O_2S = HS\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 130)*. Kp_{728}: 262° bis 263° (korr.) (APITZSCH, *B.* **46**, 3099).

2-Methylmercapto-benzoesäuremethylester, S-Methyl-thiosalicylsäuremethylester $C_9H_{10}O_2S = CH_3\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 130)*. *B.* Aus dem sauren Kaliumsalz der Thiosalicylsäure-S-essigsäure durch Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 150—160° oder durch Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (WEGSCHEIDER, JOACHIMOWITZ, *M.* **35**, 1054). — Krystalle (aus Ligroin oder verd. Alkohol). F: 65—66°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

2'.4'-Dinitro-diphenylsulfid-carbonsäure-(2)-methylester $C_{14}H_{10}O_6N_2S = (O_2N)_2C_6H_3\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Thiosalicylsäuremethylester in Gegenwart von Natriummethylat in Methanol + Xylol (MAYER, *B.* **43**, 592). — Gelbe Krystalle. F: 117—117,5°.

2'.4'-Dinitro-diphenylsulfoxyd-carbonsäure-(2)-methylester $C_{14}H_{10}O_7N_2S = (O_2N)_2C_6H_3\cdot SO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von 2'.4'-Dinitro-diphenylsulfid-carbonsäure-(2)-methylester oder durch Veresterung von 2'.4'-Dinitro-diphenylsulfoxyd-carbonsäure-(2) (MAYER, *B.* **43**, 592). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 171—172°.

2'.4'.6'-Trinitro-diphenylsulfid-carbonsäure-(2)-methylester $C_{14}H_9O_8N_3S = (O_2N)_3C_6H_2\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Pikrylchlorid und Thiosalicylsäuremethylester oder aus 2'.4'.6'-Trinitro-diphenylsulfid-carbonsäure-(2) durch Veresterung (MAYER, *B.* **43**, 594). — Rotgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 181,5°.

2-[2-Nitro-benzylmercapto]-benzoesäuremethylester, S-[2-Nitro-benzyl]-thiosalicylsäuremethylester $C_{15}H_{13}O_4NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Thiosalicylsäuremethylester und o-Nitro-benzylchlorid in der berechneten Menge siedender wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge (APITZSCH, *B.* **46**, 3103). — Gelbliche Nadeln. F: 122,5° (korr.). Schwer löslich in Methanol.

2-[3-Nitro-benzylmercapto]-benzoesäuremethylester, S-[3-Nitro-benzyl]-thiosalicylsäuremethylester $C_{15}H_{13}O_4NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Thiosalicylsäuremethylester und m-Nitro-benzylchlorid in der berechneten Menge siedender wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge (APITZSCH, *B.* **46**, 3103). — Gelbliche Tafeln (aus Essigester + Methanol). F: 88—89° (korr.).

2-[4-Nitro-benzylmercapto]-benzoesäuremethylester, S-[4-Nitro-benzyl]-thiosalicylsäuremethylester $C_{15}H_{13}O_4NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus S-[4-Nitro-benzyl]-thiosalicylsäure durch Einw. von siedendem Methanol und Chlorwasserstoff (APITZSCH, *B.* **46**, 3099). Aus Thiosalicylsäuremethylester und p-Nitro-benzylchlorid in der berechneten Menge wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge (A.). — Gelbliche prismatische Spieße (aus Ligroin). F: 111—112°. Ziemlich leicht löslich außer in Petroläther und Äther. — Liefert bei der Einw. von Natriummethylat in siedendem Methanol 3-Oxy-2-[4-nitro-phenyl]-thionaphthen (Syst. No. 2389).

S-Carboxymethyl-thiosalicylsäuremethylester, [S-Phenyl-thioglykolsäure]-o-carbonsäuremethylester, Thiosalicylsäuremethylester-S-essigsäure $C_{10}H_{10}O_4S = HO_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 131)*. *B.* Aus Thiosalicylsäuremethylester-S-essigsäuremethylester durch Verseifung mit Salzsäure (WEGSCHEIDER, JOACHIMOWITZ, *M.* **35**, 1049).

[S-Phenyl-thioglykolsäuremethylester]-o-carbonsäuremethylester, Thiosalicylsäuremethylester-S-essigsäuremethylester $C_{11}H_{12}O_4S = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 131)*. *B.* Aus dem neutralen Silbersalz der Thiosalicylsäure-S-essigsäure durch Einw. von Methyljodid (WEGSCHEIDER, JOACHIMOWITZ, *M.* **35**, 1046). Zur Bildung aus Thiosalicylsäure-S-essigsäure durch Einw. von Methanol und Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure vgl. W., J., *M.* **35**, 1051. — Triklin. F: 50—51°.

---

1) Zur Konstitution vgl. Ergw. Bd. VI, S. 148 Anm.

Diphenylsulfid-dicarbonsäure-(2.2')-dimethylester $C_{16}H_{14}O_4S = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Diphenylsulfid-dicarbonsäure-(2.2') durch Erhitzen mit Dimethylsulfat auf 200° (MAYER, *B.* **43**, 589). Aus Diphenylsulfid-dicarbonsäure-(2.2') durch Erwärmen mit methylalkoholischer Schwefelsäure (HINSBERG, *B.* **43**, 1877). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 84° (M.), 81—82° (H.).

Diphenylsulfoxyd-dicarbonsäure-(2.2')-dimethylester $C_{16}H_{14}O_5S = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot SO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Diphenylsulfid-dicarbonsäure-(2.2')-dimethylester durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig (MAYER, *B.* **43**, 590). — Tafeln (aus Methanol). F: 156°.

Diphenyldisulfid-dicarbonsäure-(2.2')-dimethylester $C_{16}H_{14}O_4S_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot S\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 131)*. Gibt beim Erhitzen im Rohr auf 260—280° und nachfolgenden Verseifen Diphenylsulfid-dicarbonsäure-(2.2'), S-Methyl-thiosalicylsäure und wenig Diphenylsulfid-carbonsäure-(2) (HINSBERG, *B.* **43**, 1879).

a.a'-**Bis-[2-carbäthoxy-phenylmercapto]-aceton, Aceton-*a.a'*-bis-thiosalicylsäureäthylester** $C_{21}H_{22}O_5S_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus *a.a'*-Bis-[2-carboxy-phenylmercapto]-aceton durch Einw. von Alkohol und Salzsäure (FRIEDLÄNDER, RISSE, *B.* **47**, 1927). — Nädelchen (aus Ligroin). F: 102°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin. — Beim Kochen mit Natriumäthylat und Alkohol und nachfolgenden Erhitzen des Reaktionsproduktes auf 120—130° entsteht Bis-[3-oxy-thionaphthenyl-(2)]-keton.

Diphenylsulfid-dicarbonsäure-(2.2')-diäthylester $C_{18}H_{18}O_4S = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diphenylsulfid-dicarbonsäure-(2.2') durch Einw. von alkoh. Schwefelsäure (MAYER, *B.* **43**, 589). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 57—58°.

Diphenylsulfoxyd-dicarbonsäure-(2.2')-diäthylester $C_{18}H_{18}O_5S = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot SO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diphenylsulfid-dicarbonsäure-(2.2')-diäthylester durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig (MAYER, *B.* **43**, 590). — Nadeln (aus Ligroin). F: 107—108°.

2-[4-Nitro-benzylmercapto]-benzoesäure-[4-nitro-benzylester], S-[4-Nitro-benzyl]-thiosalicylsäure-[4-nitro-benzylester] $C_{21}H_{16}O_6N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Als Nebenprodukt bei der Darstellung von S-[4-Nitro-benzyl]-thiosalicylsäure aus Thiosalicylsäure, p-Nitro-benzylchlorid und Natriumcarbonat in verd. Alkohol (APITZSCH, *B.* **46**, 3098). — Gelbliche Krystalle (aus Aceton). F: 194°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Diphenyldisulfid-dicarbonsäure-(2.2')-dichlorid $C_{14}H_8O_2Cl_2S_2 = ClOC\cdot C_6H_4\cdot S\cdot S\cdot C_6H_4\cdot COCl$ *(S. 132)*. *B.* Aus Diphenyldisulfid-dicarbonsäure-(2.2') durch Kochen mit Thionylchlorid (HILDITCH, *Soc.* **99**, 1099).

2-Methylmercapto-benzonitril, S-Methyl-thiosalicylsäurenitril $C_8H_7NS = CH_3\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Man diazotiert Methyl-[2-amino-phenyl]-sulfid und setzt die Diazoniumsalzlösung bei 60—70° mit Kaliumkupfercyanür um (ZINCKE, SIEBERT, *B.* **48**, 1247). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Methanol). F: 40—41°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Wasser.

2-Cyan-phenylchlormercaptan(?), o-Cyan-phenylschwefelchlorid(?) $C_7H_4NClS = ClS\cdot C_6H_4\cdot CN(?)$. *B.* Man setzt Thionaphthenchinon-oxim-(3) mit PCl_5 um und destilliert das Reaktionsprodukt unter vermindertem Druck (BORSCHE, SANDER, *B.* **47**, 2824). — Dunkelgelbe zähe Flüssigkeit. Kp_{16}: 145—150°.

c) Substitutionsprodukte der Thiosalicylsäure.

S-Carboxymethyl-3.5-dichlor-thiosalicylsäure, 3.5-Dichlor-thiosalicylsäure-S-essigsäure $C_9H_6O_4Cl_2S = HO_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.5-Dichlor-thiosalicylsäure oder aus Äthylxanthogensäure-[4.6-dichlor-2-carboxy-phenylester] (aus diazotierter 3.5-Dichlor-anthranilsäure und Kaliumxanthogenat erhältlich) durch Umsetzung mit Chloressigsäure (KALLE & Co., D. R. P. 234375; *C.* **1911** I, 1662; *Frdl.* **10**, 511). — Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Wasser.

S-Carbäthoxymethyl-3.5-dichlor-thiosalicylsäureäthylester, 3.5-Dichlor-thiosalicylsäureäthylester-S-essigsäureäthylester $C_{13}H_{14}O_4Cl_2S = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure (s. o.) durch Einw. von Alkohol und Chlorwasserstoff (KALLE & Co., D. R. P. 234375; *C.* **1911** I, 1662; *Frdl.* **10**, 511). — Leicht löslich in Alkohol. — Gibt bei der Einw. von Natronlauge bei 40—50° die Natriumverbindung des 5.7-Dichlor-3-oxy-thionaphthen-carbonsäure-(2)-äthylesters, die bei aufeinanderfolgender Verseifung und Oxydation 5.7.5'.7'-Tetrachlor-thioindigo liefert.

S-Carboxymethyl-tetrachlor-thiosalicylsäure, Tetrachlor-thiosalicylsäure-S-essigsäure $C_9H_4O_4Cl_4S = HO_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Tetrachlor-anthranilsäure durch Diazotierung, Umsetzung der Diazoverbindung mit Kaliumxanthogenat und

nachfolgende Einw. von Chloressigsäure (LESSER, WEISS, *B.* 46, 3939). — Krystalle (aus Wasser). F: 225° (Zers.). Färbt sich an der Luft rosa. — Gibt beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure Oktachlor-thioindigo. — Löslich in rauchender Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe.

S-Phenyl-4-brom-thiosalicylsäure, 5-Brom-diphenylsulfid-carbonsäure-(2) $C_{13}H_9O_2BrS = C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Calciumsalz der 2.4-Dibrom-benzoesäure durch allmähliches Erhitzen mit Natriumthiophenolat in Gegenwart von Kupfer auf 150—160° (GOMBERG, CONE, *A.* 376, 204). — Krystalle (aus Eisessig). F: 230—231°. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 3-Brom-thioxanthon.

S-Carboxymethyl-3.5-dibrom-thiosalicylsäure, 3.5-Dibrom-thiosalicylsäure-S-essigsäure $C_9H_6O_4Br_2S = HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-2-amino-benzoesäure durch Diazotierung, Umsetzung der Diazoverbindung mit Kaliumxanthogenat und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Chloressigsäure (LESSER, WEISS, *B.* 46, 3940). — Prismen (aus Wasser). F: 186—187° (Zers.).

S-Carboxymethyl-4.5-dibrom-thiosalicylsäure, 4.5-Dibrom-thiosalicylsäure-S-essigsäure $C_9H_6O_4Br_2S = HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus diazotierter 4.5-Dibrom-2-amino-benzoesäure durch Einw. von Kaliumxanthogenat und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Chloressigsäure (LESSER, WEISS, *B.* 46, 3944). — Nadeln (aus Methanol). F: 240—241° (Zers.). Leicht löslich in Methanol, schwer in Wasser.

S-Carboxymethyl-4-nitro-thiosalicylsäure, 4-Nitro-thiosalicylsäure-S-essigsäure $C_9H_7O_6NS = HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus diazotierter 4-Nitro-2-amino-benzoesäure und Thioglykolsäure in sodaalkalischer Lösung (KALLE & Co., D. R. P. 233741; *C.* 1911 I, 1390; *Frdl.* 10, 522; Priv.-Mitt.). — Gelbe prismatische Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 170°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser. — Überführung in ein Thiazol-Derivat des Thioindigos durch Kochen des Natriumsalzes mit Benzaldehyd und Natriumpolysulfid-Lösung, Behandeln mit Acetanhydrid, Verseifung und Oxydation: K. & Co.

2-Oxy-dithiobenzoesäure.

2-Oxy-dithiobenzoesäure, Dithiosalicylsäure $C_7H_6OS_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot SH$ (*S. 134*). *B.* {Man behandelt Salicylaldehyd .... (BLOCH, HÖHN, ... *C.* 1909 II, 1780}; HÖHN, BLOCH, *J. pr.* [2] 82, 495). — F: 48—50°. Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther und Benzol, etwas löslich in Wasser. — Oxydiert sich langsam an der Luft. Liefert bei der Einw. von Dimethylsulfat in alkal. Lösung 2-Oxy-dithiobenzoesäuremethylester und 2-Methoxy-dithiobenzoesäuremethylester. Gibt bei der Einw. von Schwefel in Methanol Bis-[2-oxy-thiobenzoyl]-disulfid (s. u.). Gibt mit Schwermetallsalzen farbige Niederschläge. — $Pb(C_7H_5OS_2)_2$. Orangegelbe Nadeln. Löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Xylol in der Hitze unter teilweiser Zersetzung. Wird durch warmes Wasser vollständig zersetzt.

2-Oxy-dithiobenzoesäuremethylester $C_8H_8OS_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-dithiobenzoesäure bei der Einw. von Dimethylsulfat in alkal. Lösung (HÖHN, BLOCH, *J. pr.* [2] 82, 499). — Nicht rein erhalten. Gelbe Nadeln. Schmilzt zwischen 10 und 20°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

2-Methoxy-dithiobenzoesäuremethylester $C_9H_{10}OS_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-dithiobenzoesäure durch Einw. von Dimethylsulfat in alkal. Lösung (HÖHN, BLOCH, *J. pr.* [2] 82, 500). — Orangegelbe Tafeln (aus Petroläther). F: 43—44°. Kp_{12}: 170° bis 171°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, etwas weniger in Petroläther.

2-Oxy-dithiobenzoesäureäthylester $C_9H_{10}OS_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 2-Oxy-dithiobenzoesäure durch Erhitzen mit Äthyljodid und Alkohol im Rohr auf 80° (HÖHN, BLOCH, *J. pr.* [2] 82, 501). — Öl. Besitzt dieselben Eigenschaften wie der entsprechende Methylester.

Bis-[2-oxy-thiobenzoyl]-disulfid $C_{14}H_{10}O_2S_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot S \cdot S \cdot CS \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 2-Oxy-dithiobenzoesäure durch Einw. von Schwefel in Methanol (HÖHN, BLOCH, *J. pr.* [2] 82, 503). In geringer Menge beim Durchleiten von Luft durch eine Lösung von 2-Oxy-dithiobenzoesäure in Methanol (H., B.). Wurde einmal bei der Einw. von Kaliumferricyanid auf das Natriumsalz der 2-Oxy-dithiobenzoesäure erhalten (H., B.). — Orangebraune Krystalle (aus Chloroform). F: 125—126°. Sehr leicht löslich in Pyridin. Leicht löslich in wäßr. Alkalien unter Zersetzung. — Wird durch kalte Natriumsulfid-Lösung zu 2-Oxy-dithiobenzoesäure reduziert. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangefarben.

Bis-[2-acetoxy-thiobenzoyl]-disulfid (?) $C_{18}H_{14}O_4S_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot S \cdot S \cdot CS \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (?). *B.* Aus Bis-[2-oxy-thiobenzoyl]-disulfid durch Einw. von Acetylchlorid in Eisessig und Pyridin (HÖHN, BLOCH, *J. pr.* [2] 82, 503). — Mattrosa Pulver (aus verd. Essigsäure). Sintert ab 74°, schmilzt oberhalb 100°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Petroläther.

Selenanalogon der Salicylsäure.

Se-Methyl-selenosalicylsäure $C_8H_8O_2Se = CH_3\cdot Se\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Man kocht Diphenyldiselenid-dicarbonsäure-(2.2′) mit Zinkstaub und Natronlauge und schüttelt die filtrierte Lösung mit Dimethylsulfat (LESSER, WEISS, *B.* **46**, 2642). — Nadeln (aus Wasser). F: 180—181°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — $AgC_8H_7O_2Se$. Nadeln (aus Wasser). Färbt sich am Licht grau.

Se-Phenyl-selenosalicylsäure, Diphenylselenid-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{10}O_2Se = C_6H_5\cdot Se\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Selenophenol und diazotierter Anthranilsäure; die erhaltene Diazoverbindung geht beim Aufbewahren oder beim Erwärmen in Diphenylselenid-carbonsäure-(2) über (LESSER, WEISS, *B.* **47**, 2522). — Krystalle (aus Alkohol). F: 189—190°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — Natriumsalz und Kaliumsalz. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Bariumsalz. Niederschlag.

Se-Benzoyl-selenosalicylsäure $C_{14}H_{10}O_3Se = C_6H_5\cdot CO\cdot Se\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Man kocht Diphenyldiselenid-dicarbonsäure-(2.2′) mit Zinkstaub und Natronlauge und behandelt das Reaktionsprodukt mit Benzoylchlorid (LESSER, WEISS, *B.* **46**, 2643). — Nadeln (aus Benzol). F: 163—164°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Se-Cyan-selenosalicylsäure $C_8H_5O_2NSe = NC\cdot Se\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Se-Cyan-selenosalicylsäurechlorid durch Einw. von verd. Sodalösung (LESSER, SCHOELLER, *B.* **47**, 2509). — Blättchen (aus Benzol). F: 185° (Zers.). Sehr leicht löslich in Äther und Alkohol, löslich in Benzol, unlöslich in Petroläther. — Liefert beim Kochen mit Natronlauge Diphenyldiselenid-dicarbonsäure-(2.2′). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung erhält man Diphenyldiselenid-dicarbonsäure-(2.2′)-dimethylester. — $Ba(C_8H_4O_2NSe)_2$ + aq. Nadeln. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser.

Se-Carboxymethyl-selenosalicylsäure, Selenosalicylsäure-Se-essigsäure $C_9H_8O_4Se = HO_2C\cdot CH_2\cdot Se\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Man kocht Diphenyldiselenid-dicarbonsäure-(2.2′) mit Zinkstaub in alkal. Lösung und setzt die Reaktionsflüssigkeit mit der berechneten Menge eines Salzes der Chloressigsäure um (LESSER, WEISS, *B.* **45**, 1837). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 233—234° (Zers.)(L., W.). Ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig, sehr wenig in Wasser, leichter in Alkohol. — Einwirkung von Chlorsulfonsäure: L., W. Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf 100—105° und nachfolgenden Verseifen 3-Oxy-selenonaphthen (L., SCHOELLER, *B.* **47**, 2294). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, in Schwefelsäuremonohydrat mit roter Farbe (L., W.).

Diphenylselenid-dicarbonsäure-(2.2′) $C_{14}H_{10}O_4Se = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot Se\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Neben Diphenyldiselenid-dicarbonsäure-(2.2′) (Hauptprodukt) aus diazotierter Anthranilsäure durch Einw. von Kaliumhydroselenid (LESSER, WEISS, *B.* **45**, 1836) oder Kaliumpolyselenid (L., W., *B.* **46**, 2641; SCHOELLER, *B.* **52**, 1518). Diphenylselenid-dicarbonsäure-(2.2′) entsteht in guter Ausbeute, wenn man Diphenyldiselenid-dicarbonsäure-(2.2′) mit Zinkstaub und siedender Natronlauge reduziert und dann mit dem Natriumsalz der 2-Jod-benzoesäure und etwas Kupferpulver im Autoklaven auf 180—190° erhitzt (L., W., *B.* **47**, 2514). — Gelbliche Krystalle (aus Eisessig oder Methanol). F: 234—235° (L., W., *B.* **46**, 2646). Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Wasser (L., W.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure Selenoxanthon-carbonsäure-(4) (Syst. No. 2619) und eine Verbindung $C_{14}H_8O_4Se$ (s. u.) (L., W., *B.* **46**, 2648; **47**, 2511); diese Verbindung entsteht auch bei der Einw. von Kaliumpermanganat (L., W.), verd. Salpetersäure oder alkal. Wasserstoffperoxyd-Lösung (SCH.).

Verbindung $C_{14}H_8O_4Se = OC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{O}{>}Se{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{O}{>}CO$(?). *B.* Aus Diphenylselenid-dicarbonsäure-(2.2′) durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 90—95°, durch Einw. von Permanganat (LESSER, WEISS, *B.* **46**, 2648; **47**, 2515), von verd. Salpetersäure oder alkal. Wasserstoffperoxyd-Lösung (SCHOELLER, *B.* **52**, 1518). — Nadeln. F: 323—325° (Zers.) (L., W.). Sublimiert von ca. 260° an (L., W.). Ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig und Nitrobenzol, sonst sehr wenig löslich (L., W.). Leicht löslich in Natronlauge und Kalilauge, schwerer in Soda und Ammoniak (L., W.). Unverändert löslich in konz. Schwefelsäure (L., W.). — Gibt beim Kochen mit Zinkstaub und Alkalilauge oder Eisessig Diphenylselenid-dicarbonsäure-(2.2′) (L., W.).

Diphenyldiselenid-dicarbonsäure-(2.2′) $C_{14}H_{10}O_4Se_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot Se\cdot Se\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Se-Cyan-selenosalicylsäure durch Kochen mit Natronlauge (LESSER, SCHOELLER, *B.* **47**, 2509). Aus diazotierter Anthranilsäure durch Einw. von Kaliumhydroselenid (L., WEISS, *B.* **45**, 1836) oder besser durch Einw. von Kaliumpolyselenid (L., W., *B.* **46**, 2641; L., SCHOELLER, *B.* **47**, 2294; SCH., *B.* **52**, 1518). — Gelbliche Krystalle (aus Eisessig). F: 296—297° (Zers.) (L., W., *B.* **45**, 1836). Die Löslichkeit in Alkohol und Eisessig ist schwankend und offenbar von Verunreinigungen abhängig (L., W., *B.* **45**, 1837; **46**, 2642);

in den übrigen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich (L., W.). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat Benzoesäure-selenonsäure-(2) (L., W., *B.* **46**, 2643); bei der Oxydation mit Salpetersäure (L., W., *B.* **46**, 2644) oder mit Hydroperoxyd in alkal. Lösung (SCH.) entsteht Benzoesäure-seleninsäure-(2). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in siedender verdünnter Natronlauge und nachfolgendem Schütteln des Reaktionsproduktes mit Dimethylsulfat Se-Methyl-selenosalicylsäure (L., W., *B.* **46**, 2642). Gibt beim Kochen mit reinem Thionylchlorid 2-Chlorformyl-phenylselenchlorid (L., SCH., *B.* **47**, 2506); beim Kochen mit käuflichem Thionylchlorid oder bei der Einw. von Phosphorpentachlorid erhält man außerdem noch Diphenyldiselenid-dicarbonsäure-(2.2')-dichlorid (L., W., *B.* **46**, 2645). — Löslich in warmer konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe, die in der Hitze in Blauviolett übergeht (L., W., *B.* **45**, 1836).

Se-Methyl-selenosalicylsäuremethylester $C_9H_{10}O_2Se = CH_3\cdot Se\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Se-Methyl-selenosalicylsäure durch Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid auf 110—120° (LESSER, WEISS, *B.* **46**, 2643). — Nadeln (aus Petroläther). F: 64° bis 66°.

Se-Phenyl-selenosalicylsäuremethylester, Diphenylselenid-carbonsäure-(2)-methylester $C_{14}H_{12}O_2Se = C_6H_5\cdot Se\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Diphenylselenid-carbonsäure-(2)-chlorid durch Kochen mit Methanol (LESSER, WEISS, *B.* **47**, 2523). — Stäbchen (aus Petroläther). F: 71—72°. Leicht löslich in Petroläther.

Se-Cyan-selenosalicylsäuremethylester $C_9H_7O_2NSe = NC\cdot Se\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus diazotiertem Anthranilsäuremethylester und Kaliumselenocyanid (LESSER, SCHOELLER, *B.* **47**, 2508). Aus Se-Cyan-selenosalicylsäurechlorid durch Kochen mit Methanol (L., SCH.). — Nadeln (aus Methanol). F: 114—115°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, löslich in Methanol, schwer löslich in Benzin.

Se-Carbomethoxymethyl-selenosalicylsäuremethylester, Selenosalicylsäuremethylester-Se-essigsäuremethylester $C_{11}H_{12}O_4Se = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot Se\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Se-Carboxymethyl-selenosalicylsäure durch Einw. von methylalkoholischer Salzsäure (LESSER, WEISS, *B.* **46**, 2650). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Ligroin). F: 62—63°.

Diphenylselenid-dicarbonsäure-(2.2')-dimethylester $C_{16}H_{14}O_4Se = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot Se\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Diphenylselenid-dicarbonsäure-(2.2')-dichlorid durch Kochen mit Methanol (LESSER, WEISS, *B.* **46**, 2647). — Krystalle (aus Ligroin). F: 70—71°.

2-Carbomethoxy-phenylselenchlorid, Se-Chlor-selenosalicylsäuremethylester $C_8H_7O_2ClSe = ClSe\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Chlorformyl-phenylselenchlorid durch Kochen mit Methanol (LESSER, WEISS, *B.* **46**, 2645; L., SCHOELLER, *B.* **47**, 2506). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin). F: 74—75°.

Diphenyldiselenid-dicarbonsäure-(2.2')-dimethylester $C_{16}H_{14}O_4Se_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot Se\cdot Se\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Diphenyldiselenid-dicarbonsäure-(2.2') durch Einw. von methylalkoholischer Salzsäure oder aus Diphenyldiselenid-dicarbonsäure-(2.2')-dichlorid durch Einw. von Methanol (LESSER, WEISS, *B.* **46**, 2646). Aus 2-Carbomethoxy-phenylselenchlorid durch Schütteln mit warmer verd. Sodalösung (L., W.; L., SCHOELLER, *B.* **47**, 2506). Aus Se-Cyan-selenosalicylsäure durch Einw. von Methanol und Chlorwasserstoff (L., SCH., *B.* **47**, 2509). — Krystalle (aus Chloroform oder Benzin). F: 143—144°.

Se-Cyan-selenosalicylsäureäthylester $C_{10}H_9O_2NSe = NC\cdot Se\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Se-Cyan-selenosalicylsäurechlorid beim Kochen mit Alkohol (LESSER, SCHOELLER, *B.* **47**, 2508). — Prismen (aus Alkohol). F: 125—126°.

Diphenylselenid-dicarbonsäure-(2.2')-diäthylester $C_{18}H_{18}O_4Se = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot Se\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diphenylselenid-dicarbonsäure-(2.2')-dichlorid durch Kochen mit Alkohol (LESSER, WEISS, *B.* **46**, 2647). — Krystalle (aus Ligroin). F: 64—65°.

2-Carbäthoxy-phenylselenchlorid, Se-Chlor-selenosalicylsäureäthylester $C_9H_9O_2ClSe = ClSe\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Chlorformyl-phenylselenchlorid durch Kochen mit Alkohol (LESSER, WEISS, *B.* **46**, 2646; L., SCHOELLER, *B.* **47**, 2506). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin). F: 91—92°. Leicht löslich in Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff und Benzin.

Diphenyldiselenid-dicarbonsäure-(2.2')-diäthylester $C_{18}H_{18}O_4Se_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot Se\cdot Se\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Dimethylester (LESSER, WEISS, *B.* **46**, 2646). — Nadeln (aus Ligroin). F: 129—130°.

Se-Phenyl-selenosalicylsäurechlorid, Diphenylselenid-carbonsäure-(2)-chlorid $C_{13}H_9OClSe = C_6H_5\cdot Se\cdot C_6H_4\cdot COCl$. *B.* Aus Se-Phenyl-selenosalicylsäure durch Einw. von Thionylchlorid (LESSER, WEISS, *B.* **47**, 2523). — Gelbliche Krystalle (aus Ligroin). F: 72° bis 73°.

Se-Cyan-selenosalicylsäurechlorid $C_8H_4ONClSe$ = NC·Se·C_6H_4·COCl. *B.* Aus 2-Chlorformyl-phenylselenchlorid durch Erwärmen mit Silbercyanid auf 70° (LESSER, SCHOELLER, *B.* 47, 2508). — Charakteristisch riechende gelbliche Blättchen (aus Petroläther), fast farblose Nadeln (durch Sublimation). F: 122—123°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, etwas schwerer in Petroläther. — Wird durch Wasser, rascher durch Sodalösung, zu Se-Cyan-selenosalicylsäure verseift.

Diphenylselenid-dicarbonsäure-(2.2')-dichlorid $C_{14}H_8O_2Cl_2Se$ = ClOC·C_6H_4·Se·C_6H_4·COCl. *B.* Aus Diphenylselenid-dicarbonsäure-(2.2') durch Kochen mit Thionylchlorid (LESSER, WEISS, *B.* 46, 2647). — Citronengelbe Krystalle (aus Ligroin). F: 107—108°. — Spaltet bei längerem Aufbewahren Salzsäure ab.

2-Chlorformyl-phenylselenchlorid, Se-Chlor-selenosalicylsäurechlorid $C_7H_4OCl_2Se$ = ClSe·C_6H_4·COCl. *B.* Aus Diphenyldiselenid-dicarbonsäure-(2.2') durch Kochen mit reinem Thionylchlorid (LESSER, WEISS, *B.* 46, 2645; L., SCHOELLER, *B.* 47, 2506). — Eigentümlich riechende orangegelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 65—66°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther. — Liefert beim Kochen mit Methanol 2-Carbomethoxy-phenylselenchlorid (L., W.; L., SCH.). Beim Erwärmen mit Silbercyanid auf 70° erhält man Se-Cyan-selenosalicylsäurechlorid und eine Verbindung C_8H_5ONSe (s. u.) (L., SCH.).

Verbindung C_8H_5ONSe. *B.* Aus 2-Chlorformyl-phenylselenchlorid durch Erwärmen mit Silbercyanid auf 70° (LESSER, SCHOELLER, *B.* 47, 2510). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Benzol). F: 235°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Xylol, schwerer in Benzol, unlöslich in Äther. — Wird durch kalte konzentrierte Salzsäure nicht angegriffen, durch warme Kalilauge zersetzt.

Diphenyldiselenid-dicarbonsäure-(2.2')-dichlorid $C_{14}H_8O_2Cl_2Se_2$ = ClOC·C_6H_4·Se·Se·C_6H_4·COCl. *B.* Aus Diphenyldiselenid-dicarbonsäure-(2.2') durch Kochen mit käuflichem Thionylchlorid oder durch Einw. von Phosphorpentachlorid, neben 2-Chlorformylphenylselenchlorid (LESSER, WEISS, *B.* 46, 2645; L., SCHOELLER, *B.* 47, 2506). — Gelbliche Nadeln (aus Benzin). F: 173—174°. Unlöslich in Petroläther.

Se-Phenyl-selenosalicylsäureamid, Diphenylselenid-carbonsäure-(2)-amid $C_{13}H_{11}ONSe$ = C_6H_5·Se·C_6H_4·CO·NH_2. *B.* Aus Se-Phenyl-selenosalicylsäurechlorid durch Einw. von Ammoniak in Benzol (LESSER, WEISS, *B.* 47, 2523). — Nadeln (aus Alkohol). F: 201—202°.

Diphenylselenid-dicarbonsäure-(2.2')-diamid $C_{14}H_{12}O_2N_2Se$ = H_2N·OC·C_6H_4·Se·C_6H_4·CO·NH_2. *B.* Aus Diphenylselenid-dicarbonsäure-(2.2')-dichlorid durch Einw. von Ammoniak in Benzol (LESSER, WEISS, *B.* 46, 2648). — Tafeln (aus Alkohol). F: 212—213°. Leicht löslich in Eisessig, weniger in Alkohol.

Diphenyldiselenid-dicarbonsäure-(2.2')-diamid $C_{14}H_{12}O_2N_2Se_2$ = H_2N·OC·C_6H_4·Se·Se·C_6H_4·CO·NH_2. *B.* Aus Diphenyldiselenid-dicarbonsäure-(2.2')-dichlorid durch Einw. von Ammoniak in Benzol (LESSER, WEISS, *B.* 45, 1840). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 265—266°. Ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig. — Liefert beim Kochen mit Permanganat die Verbindung $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{SeO_2}>NH$ (Syst. No. 4277).

2. ***3-Oxy-benzol-carbonsäure-(1), 3-Oxy-benzoesäure, m-Oxy-benzoesäure*** $C_7H_6O_3$ = HO·C_6H_4·CO_2H *(S. 134)*. *B.* Durch Verseifung von Kohlensäure-bis-[3-trichlormethyl-phenylester] (RASCHIG, D. R. P. 233631; *C.* 1911 I, 1388; *Frdl.* 10, 163). — Krystallographisches: STEINMETZ, *Z. Kr.* 53, 472; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 495. F: 200° (ST.; BELLUCCI, GRASSI, *G.* 43 II, 729), 199,8° (FLASCHNER, RANKIN, *M.* 31, 37). D^{20} (fest): 1,463 (ST.). {Ist triboluminescent ... *Ph. Ch.* 53, 57)}; das ausgestrahlte Licht ist blau (VAN ECK, *C.* 1911 II, 343). 100 g gesättigte wäßrige Lösung enthalten bei 15° 0,7 g, bei 50° 4,0 g (SAVARRO, *Atti Accad. Torino* 48 [1913], 956), bei 78,2° 9,9 g 3-Oxy-benzoesäure (F., R.). Löslichkeit in Methanol: SA. 100 g 95%ige Ameisensäure lösen bei 20,8° 2,37 g 3-Oxy-benzoesäure (ASCHAN, *Ch. Z.* 37, 1117). Verteilung zwischen Wasser und Olivenöl bei 25°: BÖESEKEN, WATERMAN, *Akad. Amsterdam Versl.* 20 [1911], 565. Thermische Analyse der binären Systeme mit Wasser: F., R.; mit Benzamid (Eutektikum bei 79,3° und 35 Gew.-% m-Oxy-benzoesäure; Bildung einer unbeständigen Additionsverbindung?): KREMANN, AUER, *M.* 39, 450, 472; mit Cineol: BELLUCCI, GRASSI, *G.* 43 II, 729. Ebullioskopisches Verhalten in Wasser: PEDDLE, TURNER, *Soc.* 99, 690. Absorptionsspektrum und Fluorescenz in Alkohol und in Natriumäthylat-Lösung: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* 74, 43. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 0—35°: WHITE, JONES, *Am.* 44, 190; SMITH, J., *Am.* 50, 30; bei 35° bis 65°: WIGHTMAN, J., *Am.* 48, 342. Zur Dissoziation in Alkohol vgl. RIMBACH, HORSTERS,

Ph. Ch. **88**, 283. Zersetzung von Hexosen in alkal. Lösung in Gegenwart von 3-Oxy-benzoesäure: WATERMAN, *C.* **1918** I, 706.

{Spaltet selbst bei 3-stdg. Erhitzen mit Anilin ... auf 240° kein CO_2 ab (CAZENEUVE, *Bl.* [3] **15**, 76; vgl. LIMPRICHT, *B.* **22**, 2907}; v. HEMMELMAYR, *M.* **34**, 369). Eine wäßr. Lösung von 3-Oxy-benzoesäure färbt sich im Sonnenlicht bei Luftzutritt gelb (GIBBS, *Am. Soc.* **34**, 1199). 3-Oxy-benzoesäure liefert mit Jod in überschüssigem Ammoniak 6-Jod-3-oxy-benzoesäure (DATTA, PROSAD, *Am. Soc.* **39**, 448). Gibt beim Eintragen in rauchende Salpetersäure (D: 1,52) 2.4.6-Trinitro-3-oxy-benzoesäure (WOLFFENSTEIN, PAAR, *B.* **46**, 598). Bei der Einw. von Thionylchlorid auf 3-Oxy-benzoesäure (H. MEYER, *M.* **22**, 430) oder besser auf 3-oxy-benzoesaures Natrium (KOPETSCHNI, KARCZAG, D. R. P. 262883; *C.* **1913** II, 728; *Frdl.* **11**, 211) bildet sich 3-Oxy-benzoylchlorid. 3-Oxy-benzoesäure gibt beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd auf 250° 2.4.6-Trisulfo-3-oxy-benzoesäure (KRETSCHY, *B.* **11**, 858; DATTA, MITTER, *Am. Soc.* **41**, 2037). Beim Kochen von Lösungen der 3-Oxy-benzoesäure mit Quecksilberoxyd entsteht das Anhydrid der x-Hydroxymercuri-3-oxy-benzoesäure (Syst. No. 2354) (BAYER & Co., D. R. P. 229781; *C.* **1911** I, 276; *Frdl.* **10**, 1267; vgl. LAJOUX, *C.* **1917** I, 858). 3-Oxy-benzoesäure gibt mit Chloressigsäure in konz. Natronlauge Phenoxyessigsäure-m-carbonsäure; beim Erhitzen von 3-oxy-benzoesaurem Natrium mit Chloressigsäureäthylester auf 170° erhält man 3-Oxy-benzoylglykolsäureäthylester (R. MEYER, DUCZMAL, *B.* **46**, 3372). Liefert bei 190° mit o-Toluolsulfinsäure 7-Oxy-4-methyl-thioxanthon, mit p-Toluolsulfinsäure 7-Oxy-2-methyl-thioxanthon (CHRISTOPHER, SMILES, *Soc.* **99**, 2049, 2050). — Physiologische Wirkung: HAROLD, NIERENSTEIN, ROAF, *C.* **1911** I, 580. — Herstellung eines künstlichen Gerbstoffs durch Erhitzen von 3-oxy-benzoesaurem Natrium mit Formaldehyd und $NaHSO_3$-Lösung: BASF, D. R. P. 282850; *C.* **1915** I, 717; *Frdl.* **12**, 586. — $NH_4C_7H_5O_3$. Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Alkohol und Methanol (McMASTER, *Am. Soc.* **36**, 1921). — Natriumsalz. Lösungsvermögen der wäßr. Lösung für verschiedene organische Substanzen: NEUBERG, *Bio. Z.* **76**, 139; BAYER & Co., D. R. P. 289850; *C.* **1916** I, 352. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 35°, 50° und 65°: WIGHTMAN, JONES, *Am.* **48**, 324. — Uranylsalz. Absorptionsspektrum in Lösung: MAZZUCCHELLI, PERRET, *R. A. L.* [5] **22** II, 448. — $[Fe_3(OH)_2(C_7H_5O_3)_6](C_7H_5O_3)+5H_2O(?)$. Dunkelbraunes Pulver. Löslich in Alkohol und Aceton (WEINLAND, HERZ, *A.* **400**, 259).

Funktionelle Derivate der 3-Oxy-benzoesäure.

3-Methoxy-benzoesäure $C_8H_8O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 137).* *B.* Zur Bildung aus 3-Oxy-benzoesäure und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (GRAEBE, *A.* **340**, 211) vgl. COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1740; EWINS, *Soc.* **101**, 548. — F: 104,5° (C., D.), 107—108° (E.). — Liefert in wäßr. Suspension mit der berechneten Menge Brom 6-Brom-3-methoxy-benzoesäure, mit überschüssigem Brom außerdem 4.6-Dibrom-3-methoxy-benzoesäure [1]) (BAUER, VOGEL, *J. pr.* [2] **88**, 330). Gibt mit Salpetersäure (D: 1,4) bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur 2-Nitro-3-methoxy-benzoesäure (E.). Liefert beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin auf 180—200° 3-Oxy-benzoesäure-anilid und Methylchlorid (KLEMENC, *B.* **49**, 1373).

3-Äthoxy-benzoesäure $C_9H_{10}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 138).* *B.* Aus 3-Oxy-benzoesäure und Diäthylsulfat in alkal. Lösung (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1741). — F: 137°.

3-Propyloxy-benzoesäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Methylesters (S. 65) mit Natronlauge (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1742). — Prismen. F: 71—72°.

3-Isoamyloxy-benzoesäure $C_{12}H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Methylesters (S. 65) mit Natronlauge (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1744). — Krystalle (aus Alkohol). F: 74—75°.

3-Acetoxy-benzoesäure $C_9H_8O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 138).* Krystalle (aus Xylol). F: 131,5° (ANSCHÜTZ, MOTSCHMANN, *A.* **392**, 114). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 0—35°: SMITH, JONES, *Am.* **50**, 31. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,3\times10^{-4}$ (SM., J.). — Geschwindigkeit der Verseifung durch Wasser bei 100°: A., M.

3-[3-Nitro-benzoyloxy]-benzoesäure $C_{14}H_9O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Nitro-benzoylchlorid und 3-Oxy-benzoesäure in 10%iger Natronlauge bei 40° (FRANCIS, NIERENSTEIN, *A.* **382**, 196). — Nadeln (aus Alkohol). F: 241°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Chloroform und Benzol. — Gibt beim Schütteln mit Kaliumcyanid-Lösung und Benzoylchlorid das Nitril der 3-Nitro-phenylglyoxylsäure und 3-Benzoyloxy-benzoesäure(?) [2]).

---

[1]) Zur Konstitution dieser Verbindung vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] HODGSON, BEARD, *Soc.* **127**, 880.

[2]) Über diese Säure liegen entgegen der Annahme von FRANCIS, NIERENSTEIN in der Literatur bisher keine Angaben vor.

3-(Carbomethoxy-oxy)-benzoesäure $C_9H_8O_5 = CH_3 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Chlorameisensäuremethylester auf 3-Oxy-benzoesäure in alkal. Lösung (LEPSIUS, *A.* **406**, 12). — Nadeln (aus verd. Aceton). F: 151° (korr.). Leicht löslich in Pyridin und Aceton, etwas schwerer in Chloroform, Alkohol und Essigester, sehr wenig in Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin und kaltem Wasser. Leicht löslich in Alkalien.

3-(Carbäthoxy-oxy)-benzoesäure $C_{10}H_{10}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf 3-Oxy-benzoesäure in alkal. Lösung (DANIEL, NIERENSTEIN, *B.* **44**, 703). — Nadeln (aus verd. Aceton). F: 98°.

3-Carboxy-phenoxyessigsäure, Phenoxyessigsäure-m-carbonsäure $C_9H_8O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 138)*. *B.* Aus Chloressigsäure und 3-Oxy-benzoesäure in siedender konzentrierter Natronlauge (R. MEYER, DUCZMAL, *B.* **46**, 3372). — F: 206—207°.

3-Oxy-benzoesäuremethylester $C_8H_8O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 139)*. F: 68° bis 70° (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1742). — Über Oxydation durch Luft bei Gegenwart von Wasser im Sonnenlicht vgl. GIBBS, *Am. Soc.* **34**, 1200.

3-Methoxy-benzoesäuremethylester $C_9H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 139)*. Liefert mit Methylacetat und Natrium 3-Methoxy-benzoylessigsäuremethylester und 4.6-Dioxo-2-[3-methoxy-phenyl]-5-[3-methoxy-benzoyl]-5.6-dihydro-1.4-pyran (Syst. No. 2568) (WAHL, SILBERZWEIG, *C. r.* **150**, 540; *Bl.* [4] **11**, 33).

3-Propyloxy-benzoesäuremethylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-benzoesäuremethylester und Propyljodid in Natriummethylat-Lösung (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1742). — Kp_{15}: 159—161°.

3-Isoamyloxy-benzoesäuremethylester $C_{13}H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-benzoesäuremethylester und Isoamyljodid in Natriummethylat-Lösung (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1744). — Kp_{16}: 185°.

3-Oxy-benzoesäureäthylester $C_9H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 139)*. Über Oxydation durch Luft bei Gegenwart von Wasser im Sonnenlicht vgl. GIBBS, *Am. Soc.* **34**, 1200. Durch Einw. von salpetriger Säure auf die äther. Lösung entsteht 2.6-Dinitro-3-oxy-benzoesäureäthylester (WOLFFENSTEIN, PAAR, *B.* **46**, 681).

3-Methoxy-benzoesäureäthylester $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 139)*. *B.* Durch Veresterung von 3-Methoxy-benzoesäure mit alkoh. Schwefelsäure (v. AUWERS, *A.* **408**, 254). — $Kp_{43,5}$: 158—160°. $D_4^{16,4}$: 1,1032. $n_\alpha^{16,4}$: 1,5120; $n_D^{16,4}$: 1,517; $n_\beta^{16,4}$: 1,5296; $n_\gamma^{16,4}$: 1,5411.

3-Methoxy-benzoesäure-l-menthylester $C_{18}H_{26}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus 3-Methoxy-benzoylchlorid und l-Menthol beim Erhitzen (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1740). — Kp_{20}: 236—237°. D_4^{20}: 1,034; D_4^{100}: 0,9766. $[\alpha]_D^{20}$: —85,39°; $[\alpha]_D^{100}$: —83,69°.

3-Äthoxy-benzoesäure-l-menthylester $C_{19}H_{28}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus 3-Äthoxy-benzoylchlorid und l-Menthol beim Erhitzen (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1741). — Gelbliches Öl. Kp_{18}: 230°. D_4^{20}: 1,017; D_4^{100}: 0,9582. $[\alpha]_D^{20}$: —80,26°; $[\alpha]_D^{100}$: —78,10°.

3-Propyloxy-benzoesäure-l-menthylester $C_{20}H_{30}O_3 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus 3-Propyloxy-benzoylchlorid und l-Menthol beim Erhitzen (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1742). — Kp_{18}: 235°. D_4^{20}: 1,010; D_4^{100}: 0,9511. $[\alpha]_D^{20}$: —75,65°; $[\alpha]_D^{100}$: —73,93°.

3-Isoamyloxy-benzoesäure-l-menthylester $C_{22}H_{34}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus 3-Isoamyloxy-benzoylchlorid und l-Menthol beim Erhitzen (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1744). — Bräunliche Flüssigkeit. D_4^{20}: 0,9947; D_4^{100}: 0,9363. $[\alpha]_D^{20}$: —69,53°; $[\alpha]_D^{100}$: —68,66°.

Phosphorsäureester des 3-Oxy-benzoesäure-[4-nitro-phenylesters] $C_{13}H_{10}O_8NP = H_2O_3P \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus Phosphorsäure-[3-chlorformyl-phenylester]-dichlorid und 4-Nitro-phenol in Gegenwart von Dimethylanilin bei 60—70°; das Reaktionsprodukt wird mit Wasser zerlegt (BAYER & Co., D. R. P. 280000; *C.* **1914 II**, 1334; *Frdl.* **12**, 811). — Nadeln (aus Wasser). F: 197° (bei langsamem Erhitzen). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. Bildet mit Alkalien saure und neutrale Salze.

3-Oxy-benzoesäure-[4-nitro-benzylester] $C_{14}H_{11}O_5N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 3-oxy-benzoesaurem Natrium und 4-Nitro-benzylbromid in siedendem verdünntem Alkohol (LYMAN, REID, *Am. Soc.* **39**, 704). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 106°.

3-Acetoxy-benzoesäure-[4-nitro-benzylester] $C_{16}H_{13}O_6N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 3-acetoxy-benzoesaurem Natrium und 4-Nitro-benzylbromid in siedendem verdünntem Alkohol (LYONS, REID, *Am. Soc.* **39**, 1736). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 140°.

3-Oxy-benzoyloxyessigsäure, 3-Oxy-benzoylglykolsäure $C_9H_8O_5$ = HO·C_6H_4·CO·O·CH_2·CO_2H. *B.* Der Äthylester entsteht beim Erhitzen von 3-oxy-benzoesaurem Natrium mit Chloressigsäureäthylester auf 170°; man verseift mit Natronlauge bei ca. 3° (R. MEYER, DUCZMAL, *B.* **46**, 3373). — Prismen. F: 138—140°.

Äthylester $C_{11}H_{12}O_5$ = HO·C_6H_4·CO·O·CH_2·CO_2·C_2H_5. *B.* s. o. — Dickes Öl. Zersetzt sich oberhalb 180° (R. MEYER, DUCZMAL, *B.* **46**, 3373).

3-Oxy-benzoesäure-[3-carboxy-phenylester], [m-Oxy-benzoyl]-[m-oxy-benzoesäure] $C_{14}H_{10}O_5$ = HO·C_6H_4·CO·O·C_6H_4·CO_2H. *B.* Durch Einw. von kaltem verdünntem Ammoniak auf 3-(Carbomethoxy-oxy)-benzoesäure-[3-carboxy-phenylester] (s. u.) (LEPSIUS, *A.* **406**, 14). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 199° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin und kaltem Wasser.

3-(Carbomethoxy-oxy)-benzoesäure-[3-carboxy-phenylester], Carbomethoxy-[m-oxy-benzoyl]-[m-oxy-benzoesäure] $C_{16}H_{12}O_7$ = CH_3·O_2C·O·C_6H_4·CO·O·C_6H_4·CO_2H. *B.* Aus 3-Oxy-benzoesäure und 3-(Carbomethoxy-oxy)-benzoylchlorid in mit Äther überschichteter Natronlauge (LEPSIUS, *A.* **406**, 13). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 169° (korr.). Sehr leicht löslich in Aceton und Pyridin, leicht in Alkohol und in heißem Chloroform, sehr wenig in Wasser und Benzol. — Gibt mit verd. Ammoniak die vorstehende Verbindung.

3-Oxy-benzoylchlorid $C_7H_5O_2Cl$ = HO·C_6H_4·COCl. *B.* Durch Behandlung von 3-oxy-benzoesaurem Natrium mit Thionylchlorid (KOPETSCHNI, KARCZAG, D. R. P. 262883; *C.* 1913 II, 728; *Frdl.* **11**, 211; vgl. H. MEYER, *M.* **22**, 430) oder mit Phosgen in Benzol (K., K., D. R. P. 266351; *C.* 1913 II, 1715; *Frdl.* **11**, 213) unter Kühlung. — Öl. Erstarrt bei —15° nicht (K., K., D. R. P. 262883). Greift die Schleimhäute stark an.

3-Äthoxy-benzoylchlorid $C_9H_9O_2Cl$ = C_2H_5·O·C_6H_4·COCl. *B.* Aus 3-Äthoxy-benzoesäure und Phosphorpentachlorid (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1741). — Prismen (aus Petroläther). F: 27—28°. Kp_{16}: 135—140°.

3-Propyloxy-benzoylchlorid $C_{10}H_{11}O_2Cl$ = C_2H_5·CH_2·O·C_6H_4·COCl. *B.* Aus 3-Propyloxy-benzoesäure und Phosphorpentachlorid (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1742). — Krystalle. F: 26—28°. Kp_{18}: 155—160°.

3-(Carbomethoxy-oxy)-benzoylchlorid $C_9H_7O_4Cl$ = CH_3·O_2C·O·C_6H_4·COCl. *B.* Aus 3-(Carbomethoxy-oxy)-benzoesäure und Phosphorpentachlorid (LEPSIUS, *A.* **406**, 12). — Nadeln (aus Ligroin). F: 63°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Tetrachlorkohlenstoff.

Carbomethoxy-[m-oxy-benzoyl]-[m-oxy-benzoylchlorid] $C_{16}H_{11}O_6Cl$ = CH_3·O_2C·O·C_6H_4·CO·O·C_6H_4·COCl. *B.* Aus 3-(Carbomethoxy-oxy)-benzoesäure-[3-carboxy-phenylester] und Phosphorpentachlorid (LEPSIUS, *A.* **406**, 13). — Nadeln (aus Ligroin). F: 91—92° (korr.). Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwerer in Tetrachlorkohlenstoff und heißem Ligroin.

Phosphorsäure-[3-chlorformyl-phenylester]-dichlorid $C_7H_4O_3Cl_3P$ = Cl_2OP·O·C_6H_4·COCl (*S. 140*). Liefert beim Erwärmen mit 4-Nitro-phenol und Dimethylanilin und Zerlegen des Reaktionsproduktes mit Wasser den Phosphorsäureester des 3-Oxy-benzoesäure-[4-nitro-phenylesters] (BAYER & Co., D. R. P. 280000; *C.* 1914 II, 1334; *Frdl.* **12**, 811).

3-Oxy-benzonitril, 3-Cyan-phenol C_7H_5ON = HO·C_6H_4·CN (*S. 141*). Gibt mit Äthylenoxyd in Natriumäthylat-Lösung 3-[β-Oxy-äthoxy]-benzonitril; Geschwindigkeit der Reaktion mit Äthylenoxyd und Propylenoxyd in Natriumäthylat-Lösung bei 70,4°: BOYD, MARLE, *Soc.* **105**, 2123, 2137.

3-[β-Oxy-äthoxy]-benzonitril, Äthylenglykol-mono-[3-cyan-phenyläther] $C_9H_9O_2N$ = HO·CH_2·CH_2·O·C_6H_4·CN. *B.* Aus 3-Oxy-benzonitril und Äthylenoxyd in Natriumäthylat-Lösung beim Erwärmen (BOYD, MARLE, *Soc.* **105**, 2137). Geschwindigkeit der Bildung bei 70,4°: B., M., *Soc.* **105**, 2123. — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 52° bis 53°.

Substitutionsprodukte der 3-Oxy-benzoesäure.

2.4.6-Trichlor-3-oxy-benzoesäure $C_7H_3O_3Cl_3$ = HO·C_6HCl_3·CO_2H (*S. 143*). *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine wäßr. Lösung von 2.4.6-Trisulfo-3-oxy-benzoesäure (DATTA, MITTER, *Am. Soc.* **41**, 2037).

2-Brom-3-methoxy-benzoesäure $C_8H_7O_3Br$ = CH_3·O·C_6H_3Br·CO_2H. *B.* Aus 3-Methoxy-2-amino-benzoesäure durch Diazotieren und Behandeln mit Kupferbromür-Lösung (PSCHORR, *A.* **391**, 27). — Nadeln (aus Wasser). F: 153—155°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform.

4-Brom-3-oxy-benzoesäure $C_7H_5O_3Br$ = HO·C_6H_3Br·CO_2H (*S. 144*). Spaltet beim Kochen mit Anilin sehr langsam geringe Mengen CO_2 ab (v. HEMMELMAYR, *M.* **34**, 373).

6-Brom-3-methoxy-benzoesäure $C_8H_7O_3Br = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. der berechneten Menge Brom auf 3-Methoxy-benzoesäure in wäßr. Suspension (BAUER, VOGEL, *J. pr.* [2] 88, 330). Aus 3-Methoxy-6-amino-benzoesäure durch Diazotieren und Umsetzen mit Kupferbromür-Lösung (PSCHORR, *A.* 391, 29). Durch Oxydation von 6-Brom-3-methoxy-benzaldehyd mit Permanganat in wäßr. Aceton (PSCH., *A.* 391, 26). — Nadeln (aus Wasser). F: 161—162° (korr.) (PSCH.).

4.6-Dibrom-3-methoxy-benzoesäure $C_8H_6O_3Br_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2Br_2\cdot CO_2H$ [1]). *B.* Durch Einw. von überschüssigem Brom auf eine Suspension von 3-Methoxy-benzoesäure in Wasser (BAUER, VOGEL, *J. pr.* [2] 88, 330). — Nadeln (aus Wasser). F: 201—202°. Sehr wenig löslich in Wasser.

6-Jod-3-oxy-benzoesäure $C_7H_5O_3I = HO\cdot C_6H_3I\cdot CO_2H$ *(S. 146)*. *B.* Aus 3-Oxy-benzoesäure und Jod in überschüssigem Ammoniak (DATTA, PROSAD, *Am. Soc.* 39, 448).

2-Nitro-3-methoxy-benzoesäure $C_8H_7O_5N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$ *(S. 146)*. *B.* Aus 3-Methoxy-benzoesäure und Salpetersäure (D: 1,4) bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur (EWINS, *Soc.* 101, 548). Entsteht anscheinend neben Phthalsäure und 3-Nitro-4-methoxy-phthalsäure bei der Oxydation von 1-Nitro-2-methoxy-naphthalin mit Permanganat in Soda-Lösung (CAIN, SIMONSEN, *Soc.* 105, 164). — Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 249—250° (E.).

2-Nitro-3-methoxy-benzoesäureäthylester (?) $C_{10}H_{11}O_5N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 2-Nitro-3-methoxy-benzoesäure (?) und Äthyljodid (CAIN, SIMONSEN, *Soc.* 105, 164). — Prismen (aus Alkohol). F: 113°.

4-Nitro-3-methoxy-benzoesäure $C_8H_7O_5N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$ *(S. 146)*. *B.* Durch Methylierung von 4-Nitro-3-oxy-benzoesäure (SIMONSEN, RAU, *Soc.* 111, 233). — Nadeln (aus Alkohol). F: 229—230°.

6-Nitro-3-methoxy-benzoesäure $C_8H_7O_5N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$ *(S. 147)*. *B.* {Durch Oxydation von 6-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd .... (RIECHE, *B.* 22, 2354}; vgl. PSCHORR, *A.* 391, 28).

2.4-Dinitro-3-methoxy-benzoesäure $C_8H_6O_7N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge auf 2.3.4-Trinitro-benzoesäure (GIUA, *G.* 45 I, 355). — Nadeln (aus Wasser). F: 240—241°. Leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Petroläther. — Gibt beim Erwärmen mit Alkali eine hellgelbe Färbung. — $KC_8H_5O_7N_2$. Krystallpulver (aus Alkohol). — $AgC_8H_5O_7N_2$. Würfel (aus Wasser).

2.6-Dinitro-3-oxy-benzoesäureäthylester $C_9H_8O_7N_2 = HO\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von salpetriger Säure auf eine äther. Lösung von 3-Oxy-benzoesäureäthylester (WOLFFENSTEIN, PAAR, *B.* 46, 681). — F: 117°. — Wird beim Kochen mit wäßriger oder alkoholischer Kalilauge nicht verseift. — $KC_9H_7O_7N_2$.

4.6-Dinitro-3-methoxy-benzoesäure $C_8H_6O_7N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge auf 2.4.5-Trinitro-benzoesäure (GIUA, *G.* 45 I, 356). — Nadeln (aus Wasser). F: 186—187°. Leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, sehr wenig löslich in Petroläther. — Gibt beim Erwärmen mit Alkali eine hellgelbe Färbung. — $KC_8H_5O_7N_2$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol).

2.4.6-Trinitro-3-oxy-benzoesäure $C_7H_3O_9N_3 = HO\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot CO_2H$ *(S. 148)*. Zur Konstitution vgl. LÉGER, *C. r.* 151, 1130; *Bl.* [4] 9, 94; *A. ch.* [9] 6, 374; WOLFFENSTEIN, PAAR, *B.* 46, 590. — *B.* Durch Nitrieren von 3-Oxy-benzoesäure mit Salpetersäure (D: 1,52) bei Wasserbadtemperatur (W., P., *B.* 46, 598). Neben 3-Nitro-benzoesäure beim Erwärmen von Benzoesäure mit Salpetersäure (D: 1,35) und Quecksilbernitrat auf 105° (W., P., *B.* 46, 593). {Beim Eintragen von 3-Amino-benzoesäure ... (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 11}; W., P., *B.* 46, 595). Aus 2.4.6.8-Tetranitro-1.7-dioxy-anthrachinon (W., P., *B.* 46, 597), 2.4.5.7-Tetranitro-1.8-dioxy-anthrachinon (Chrysamminsäure) (L., *C. r.* 153, 115; *Bl.* [4] 9, 909; *A. ch.* [9] 6, 372), 2.6-Dioxy-anthrachinon (W., P., *B.* 46, 596; vgl. SCHARDINGER, *B.* 8, 1487), 1.3.5.7-Tetranitro-2.6-dioxy-anthrachinon (W., P., *B.* 46, 596), Tetranitrochrysophansäure (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 726) (L., *C. r.* 154, 282; *J. Pharm. Chim.* [7] 5, 284) und Tetranitro-aloeemodin (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 745) (L., *C. r.* 151, 1129; *Bl.* [4] 9, 92; *A. ch.* [9] 6, 363) beim Kochen oder Eindampfen mit starker Salpetersäure. — Gelbe Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser) (W., P., *B.* 46, 593); an der Luft verwitternde, fast farblose Blättchen (aus Äther) oder blaßgelbe Tafeln (aus Benzol) (L., *C. r.* 151, 1130; *Bl.* [4] 9, 94; *A. ch.* [9] 6, 373). F: 185,5—186,6° (korr.) (L.), 180° (unkorr.) (W., P., *B.* 46,

---

[1]) Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] HODGSON, BEARD, *Soc.* 127, 880.

590). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in Benzol (W., P.); leicht löslich in Wasser, schwer in Äther, sehr wenig in Benzol (L.); die wäßr. Lösungen sind intensiver gelb als ätherische oder benzolische Lösungen von gleicher Konzentration (L.). Verhält sich bei der Titration gegen Phenolphthalein (L.) oder Lackmus (W., P.) wie eine zweibasische Säure. — Zerfällt beim Erhitzen auf 195° (W., P.) oder beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,2) auf dem Wasserbad (L., *C. r.* **151**, 1130) in Pikrinsäure und CO_2. Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2.4.6-Triamino-phenol (L.). — {Schmeckt intensiv bitter (GRIESS, *A.* **117**, 29)}; vgl. indessen L.). Färbt Wolle und Seide gelb (L.). — Gibt beim Erwärmen mit Kaliumcyanid in Wasser eine rote Färbung (L.).

Die Salze sind leicht löslich in Wasser und explodieren beim Erhitzen (W., P.). — $Na_2C_7HO_9N_3+2H_2O$. Gelbe Nadeln (W., P.). — $K_2C_7HO_9N_3+2H_2O$. Gelbe Nadeln (W., P.; vgl. a. L.). — $CuC_7HO_9N_3+5H_2O$. Grüne Nadeln (W., P.). — $Ag_2C_7HO_9N_3+2H_2O$. Orangegelbe Krystalle (W., P.). — $BaC_7HO_9N_3+2H_2O$. Gelbe Nadeln (W., P.).

Schwefel- und Selenanaloga der 3-Oxy-benzoesäure.

3-Methylmercapto-benzoesäure $C_8H_8O_2S = CH_3\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 3-Methylmercapto-benzonitril (s. u.) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (ZINCKE, MÜLLER, *B.* **46**, 783). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 129°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol.

3-Methylmercapto-benzonitril $C_8H_7NS = CH_3\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus Methyl-[3-amino-phenyl]-sulfid durch Diazotieren und Umsetzen mit Kaliumkupfercyanür (ZINCKE, MÜLLER, *B.* **46**, 783). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 40°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Wasser.

Diphenylselenid-dicarbonsäure-(3.3') $C_{14}H_{10}O_4Se = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot Se\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Amino-benzoesäure durch Diazotieren und Umsetzen mit Kaliumhydroselenid oder Kaliumdiselenid unter Luftausschluß (LESSER, WEISS, *B.* **46**, 2650). — Gelbliche Krystalle (aus Eisessig). Sublimiert von ca. 260° an. F: 296—297°. Löslich in rauchender Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe.

Diphenylselenon-dicarbonsäure-(3.3') $C_{14}H_{10}O_6Se = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot SeO_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation der Salze der Diphenylselenid-dicarbonsäure-(3.3') mit Kaliumpermanganat (LESSER, WEISS, *B.* **46**, 2651). — Prismen (aus Wasser). F: 262—263° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

3. ***4-Oxy-benzol-carbonsäure-(1), 4-Oxy-benzoesäure, p-Oxy-benzoesäure*** $C_7H_6O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 149)*. *V.* 4-Oxy-benzoesäure wurde in einem Sandboden aus Florida nachgewiesen (WALTERS, *Am. Soc.* **39**, 1778). — *B.* Neben Salicylsäure beim Erhitzen von Phenol mit Tetrachlorkohlenstoff und 40%iger Kalilauge in Gegenwart von Kupferpulver unter Rückfluß (ZELTNER, LANDAU, D. R. P. 258887; *C.* **1913** I, 1641; *Frdl.* **11**, 208; vgl. REIMER, TIEMANN, *B.* **9**, 1285; HASSE, *B.* **10**, 2186). Durch Erhitzen von 4-Brom-benzoesäure mit Bariumhydroxyd und Wasser im Kupferkessel auf 160° (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 288116; *C.* **1915** II, 1269; *Frdl.* **12**, 159). Bei der Hydrolyse von Delphinin (Syst. No. 2569) mit verd. Salzsäure (WILLSTÄTTER, *C.* **1914** II, 1357; W., MIEG, *A.* **408**, 76). Beim Erhitzen von Pelargonidin (Syst. No. 2568) mit 20 Tln. Ätzkali und 6 Tln. Wasser auf 220° (W., *C.* **1914** II, 1358; W., BOLTON, *A.* **408**, 59). Beim Kochen von Scutellarein (Syst. No. 2568) mit 12%iger Kalilauge (GOLDSCHMIDT, ZERNER, *M.* **31**, 469). Bei der Kalischmelze von Zirbenharz (BAMBERGER, v. KLIMBURG, *M.* **38**, 465). Bei der Kalischmelze von Durasantalin (Syst. No. 4865) (PERKIN, *Soc.* **97**, 222). Findet sich neben 4-Oxy-hippursäure im Harn von Katzen nach Verfütterung von 4-Oxy-benzaldehyd (DAKIN, *J. biol. Chem.* **8**, 23).

Die durch Krystallisation aus wasserfreiem Aceton, Äthylacetat oder Tetrachlorkohlenstoff erhaltenen wasserfreien Krystalle sind monoklin prismatisch (STEINMETZ, *Z. Kr.* **53**, 477; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 495). F: 214—215° (WILLSTÄTTER, MIEG, *A.* **408**, 76), 214° (BELLUCCI, GRASSI, *G.* **43** II, 729), 213—214° (Zers.) (WALTERS, *Am. Soc.* **39**, 1779), 213° (FLASCHNER, RANKIN, *M.* **31**, 37). D^{20}: 1,497 (wasserfrei) (ST.). — 100 g gesättigte wäßrige Lösung enthalten bei 15° 0,44 g, bei 50° 2,98 g 4-Oxy-benzoesäure (SAVARRO, *Atti Accad. Torino* **48** [1913], 956), bei 77° 10,0 g (F., R.). Löslichkeit in Methanol: SA. Verteilung zwischen Wasser und Olivenöl bei 25°: BÖESEKEN, WATERMAN, *Akad. Amsterdam Versl.* **20** [1911], 565. Thermische Analyse der binären Systeme mit Wasser: F., R.; mit Benzamid (Eutektikum bei 74,9° und 39 Gew.-% 4-Oxy-benzoesäure; unbeständige Additionsverbindung mit 3 Mol Benzamid, die bei 79,8° zerfällt): KREMANN, AUER, *M.* **39**, 451, 476; mit Cineol: BELLUCCI, GRASSI, *G.* **43** II, 729. Ebullioskopisches Verhalten in Wasser: PEDDLE, TURNER, *Soc.* **99**, 690. Absorptionsspektrum der 4-Oxy-benzoesäure und ihres Mononatriumsalzes und Dinatriumsalzes in Wasser:

WRIGHT, *Soc.* **105**, 675; in Alkohol: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* **74**, 43. Fluorescenz in Alkohol und in Natriumäthylat-Lösung: L., v. E. Phosphorescenz in Alkohol bei ca. —190°: DE KOWALSKI, DE DZIERZBICKI, *C. r.* **152**, 84. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 0—35°: WHITE, JONES, *Am.* **44**, 191; bei 35—65°: WIGHTMAN, JONES, *Am.* **48**, 343; in flüssigem Chlorwasserstoff: ARCHIBALD, *J. Chim. phys.* **11**, 759. Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $2,85 \times 10^{-5}$ (WH., J.). Zur Dissoziation in Alkohol vgl. RIMBACH, HORSTERS, *Ph. Ch.* **88**, 283. Verhalten gegen Eisenchlorid s. u. Zersetzung von Hexosen in alkal. Lösung in Gegenwart von 4-Oxy-benzoesäure: WATERMAN, *C.* **1918** I, 706.

Chemisches Verhalten. {4-Oxy-benzoesäure spaltet beim Erhitzen mit Anilin .... CO_2 ab (CAZENEUVE, *C. r.* **115**, 182; *Bl.* [3] **15**, 76}; vgl. v. HEMMELMAYR, *M.* **34**, 369). Gibt mit Jod in ammoniakalischer Lösung 3.5-Dijod-4-oxy-benzoesäure (DATTA, PROSAD, *Am. Soc.* **39**, 449). 4-Oxy-benzoesäure liefert mit einer Lösung von Natriumnitrit in konz. Schwefelsäure bei 35—40° 4-Oxy-benzoesäure-sulfonsäure-(3), 3-Nitro-4-oxy-benzoesäure und etwas 2.4-Dinitro-phenol (BIEHRINGER, BORSUM, *B.* **48**, 1316). Liefert beim Kochen mit Königswasser Tetrachlor-p-chinon und Trichlornitromethan (DATTA, CHATTERJEE, *Am. Soc.* **38**, 1818). Bei der Behandlung von 4-oxy-benzoesaurem Natrium oder Kalium mit Thionylchlorid in der Kälte bildet sich 4-Oxy-benzoylchlorid (KOPETSCHNI, KARCZAG, *B,* **47**, 237; D. R. P. 262883; *C.* **1913** II, 728; *Frdl.* **11**, 211). 4-Oxy-benzoesäure gibt bei tagelanger Einw. von Phosphoroxychlorid in Äther bei 37° [p-Oxy-benzoyl]-[p-oxy-benzoesäure] und höhere Anhydride (E. FISCHER, FREUDENBERG, *A.* **372**, 45). Einw. von Quecksilber-Verbindungen: LAJOUX, *C.* **1917** I, 858. 4-Oxy-benzoesäure gibt mit Chloressigsäure in alkal. Lösung Phenoxyessigsäure-p-carbonsäure; beim Erhitzen von 4-oxy-benzoesaurem Natrium mit Chloressigsäureäthylester auf 180° erhält man 4-Oxy-benzoylglykolsäureäthylester (R. MEYER, DUCZMAL, *B.* **46**, 3373). — 4-Oxy-benzoesäure wird durch Bacillus coli phenologenes in Phenol übergeführt (RHEIN, *Bio. Z.* **84**, 259). Wird nach Versuchen am Affen (Macacus rhesus) zu 50—60% unverändert im Harn ausgeschieden (SHERWIN, *J. biol. Chem.* **36**, 313). Physiologische Wirkung: HAROLD, NIERENSTEIN, ROAF, *C.* **1911** I, 580.

Analytisches. 4-Oxy-benzoesäure gibt mit Eisenchlorid in verdünnter wäßriger Lösung eine schwach gelbbräunliche Färbung (HLASIWETZ, BARTH, *A.* **134**, 271; GOLDSCHMIEDT, ZERNER, *M.* **31**, 470 Anm.), in kalt gesättigter Lösung eine dunkelrotbraune Färbung (G., Z.); beim Vermischen starker wäßriger Lösungen von Eisenchlorid und 4-oxy-benzoesaurem Natrium scheidet sich ein gelber Niederschlag aus, der im Überschuß von Eisenchlorid-Lösung löslich ist (WEINLAND, HERZ, *A.* **400**, 233, 259; vgl. SAIZEW, *A.* **127**, 133). Nachweis durch Überführung in den 4-Nitro-benzylester (F: 198,5°): LYMAN, REID, *Am. Soc.* **39**, 704. 4-Oxy-benzoesäure läßt sich durch Überführung in „Tribromphenolbrom" (vgl. BENEDIKT, *A.* **199**, 135) quantitativ bestimmen (AUTENRIETH, BEUTTEL, *Ar.* **248**, 122).

Salze. $NH_4C_7H_5O_3$. Nadeln (aus Alkohol) (MC MASTER, *Am. Soc.* **36**, 1922). Leicht löslich in Wasser und Methanol, löslich in Alkohol, schwer löslich in Aceton, unlöslich in Äther. — **Natriumsalz.** Absorptionsspektrum s. S. 68. Leitfähigkeit in Wasser bei 35—65°: WIGHTMAN, JONES, *Am.* **48**, 324. — $KC_7H_5O_3 + 3H_2O$. Rhombisch bipyramidal (ROSATI, *R. A. L.* [5] **20** II, 53; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 497). — **Uranylsalz.** Absorptionsspektrum in Lösung: MAZZUCCHELLI, PERRET, *R. A. L.* [5] **22** II, 448; in alkoh. Lösung bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur der flüssigen Luft: M., *R. A. L.* [5] **23** I, 958. — $Fe(C_7H_5O_3)_2 + 7H_2O$. Etwas gelbliche Blättchen (CLAASZ, *Ar.* **253**, 354; D. R. P. 279865; *C.* **1914** II, 1334; *Frdl.* **12**, 664). Sehr wenig löslich in heißem Wasser, löslich in warmem Alkohol mit gelbbrauner Farbe. — **Ferrisalze.** WEINLAND, HERZ (*A.* **400**, 232, 259) beschreiben folgende Salze: $[Fe_3(C_7H_5O_3)_6(OH)_2](C_7H_5O_3) + 5H_2O$ [im *Hptw.* als $HO \cdot Fe(C_7H_5O_3)_2 + H_2O$ formuliert] (dunkelbraunes Pulver; sehr wenig löslich in Wasser), $[Fe_3(C_7H_5O_3)_6(OH)_2]Cl(C_7H_5O_3) + 1^1/_2 H_2O$ (braunes Pulver; sehr wenig löslich in Wasser), $[Fe_3(C_7H_5O_3)_6][FeCl_2(OH)_2]_2 + 10H_2O$ (granatrote Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol).

„**Tetra-p-oxybenzoid**" $C_{28}H_{18}O_9$(?) *(S. 154).* Vgl. dazu E. FISCHER, FREUDENBERG, *A.* **372**, 44.

Funktionelle Derivate der 4-Oxy-benzoesäure.

a) Derivate, die lediglich durch Veränderung der Hydroxylgruppe entstanden sind.

4-Methoxy-benzoesäure, Anissäure $C_8H_8O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 154).* Stellungsbezeichnung in den von „Anissäure" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. — *B.* Durch Erhitzen von p-Brom-anisol mit Kaliumcyanid in Gegenwart von Kupfercyanür in wäßr. Alkohol auf 200° (ROSENMUND, STRUCK, *B.* **52**, 1754). Aus Anisaldehyd durch Erwärmen mit Natriumpersulfat-Lösung auf dem Wasserbad (ELBS, LERCH, *J. pr.* [2] **93**, 1). Beim Erhitzen von 2.4.6-Tris-[4-methoxy-phenyl]-1.3.5-triazin mit Salzsäure (v. MEYER, NÄBE,

$CH_3 \cdot O \cdot$ ⟨ring: 4, 3 2, 1, 5 6⟩ $\cdot CO_2H$

J. pr. [2] **82**, 537) oder mit Salzsäure und Essigsäure (BOUGAULT, ROBIN, *C. r.* **169**, 980; R., *A. ch.* [9] **16**, 118). Findet sich im Harn von Kaninchen nach subcutaner Injektion von β-[4-methoxy-phenyl]-propionsaurem Natrium (MATSUO, *J. biol. Chem.* **35**, 295). Vgl. a. Bildung des Nitrils, S. 78. — Brechungsindices der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 411. F: 184,4° (FLASCHNER, RANKIN, *M.* **31**, 45). Zustandsdiagramm der Gemische mit Wasser: F., R. Verteilung zwischen Wasser und Olivenöl bei 25°: BÖESEKEN, WATERMAN, *Akad. Amsterdam Versl.* **20** [1911], 565. Absorptionsspektrum und Fluorescenz im Ultraviolett in Alkohol und in Natriumäthylat-Lösung: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* **74**, 43. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 0—65°: SPRINGER, JONES, *Am.* **48**, 436; in absol. Alkohol bei 15°, 25° und 35°: LLOYD, WIESEL, JONES, *Am. Soc.* **38**, 127. — Durch Erhitzen von Anissäure mit Quecksilberoxyd auf 140° (SCHRAUTH, SCHOELLER, D. R. P. 234054; *C.* **1911** I, 1566; *Frdl.* **10**, 1276) oder von Mercurianisat mit Wasser auf 140—150° (LAJOUX, *C.* **1917** I, 858) erhält man das Anhydrid der 4-Methoxy-2(oder 3)-hydroxymercuri-benzoesäure (Syst. No. 2354). Anissäure gibt beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin auf 180—200° 4-Oxy-benzoesäure-anilid und Methylchlorid; analog verläuft die Einw. von salzsaurem m- und p-Toluidin, während beim Erhitzen mit salzsaurem Methylanilin keine Entmethylierung erfolgt (KLEMENC, *B.* **49**, 1373). —. Nachweis von Anissäure durch Überführung in den 4-Nitro-benzylester (F: 132°): LYONS, REID, *Am. Soc.* **39**, 1738. — $NH_4C_8H_7O_3$. Blättchen (aus Alkohol), Nadeln (aus Aceton) (MCMASTER, *Am. Soc.* **36**, 1922). Löslich in Methanol. — Natriumsalz. Lösungsvermögen der wäßr. Lösung für verschiedene organische Substanzen: NEUBERG, *Bio. Z.* **76**, 141. Absorptionsspektrum in Alkohol s. o. — $Cu(C_8H_7O_3)_2$. Löslichkeit und Leitfähigkeit in organischen Lösungsmitteln und Verhalten dieser Lösungen gegen Metalle: GATES, *J. phys. Chem.* **15**, 99. — $Hg(C_8H_7O_3)_2$. Niederschlag (LAJOUX, *C.* **1917** I, 858). Verhalten beim Erhitzen mit Wasser s. o. — $Nd(C_8H_7O_3)_3$. Fast farbloser Niederschlag (JAMES, HOBEN, ROBINSON, *Am. Soc.* **34**, 281). Unlöslich in Wasser.

S. 155, Z. 25 v. o. statt „Syst. No. 4874" lies „Syst. No. 4865".

4-Äthoxy-benzoesäure $C_9H_{10}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 156). B.* Aus 4-Oxy-benzoesäure und Diäthylsulfat in alkal. Lösung (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1741).

4-Propyloxy-benzoesäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 156). B.* Durch Verseifung des Methylesters (S. 71) mit Alkali (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1743). — Tafeln (aus Alkohol). F: 145—147°.

4-Isopropyloxy-benzoesäure $C_{10}H_{12}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Methylesters (S. 71) mit Alkali (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1743). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160—163°.

4-Isoamyloxy-benzoesäure $C_{12}H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Methylesters (S. 71) mit Alkali (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1744). — Nadeln. F: 141—142°.

4-Allyloxy-benzoesäure $C_{10}H_{10}O_3 = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(vgl. S. 156). B.* Durch Verseifung des Methylesters (S. 71) (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1745) oder des Äthylesters (S. 72) (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 86) mit wäßrigem oder alkoholischem Alkali. — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 162° (CL., E.), 160—162° (CO., D.).

4-[2.4-Dinitro-phenoxy]-benzoesäure, 2'.4'-Dinitro-diphenyläther-carbonsäure-(4) $C_{13}H_8O_7N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 2'.4'-Dinitro-4-methyl-diphenyläther mit Chromsäure in Essigsäure (COOK, *Am. Soc.* **32**, 1291). — Gelb. Schmilzt nicht bis 200°. Unlöslich in Wasser, Methanol, Äther, Benzol und Petroläther, schwer löslich in Alkohol. — $AgC_{13}H_7O_7N_2$. Gelb. Färbt sich beim Erhitzen auf 100° dunkel.

4-Benzyloxy-benzoesäure $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Methylesters (S. 71) mit methylalkoholischer Kalilauge (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1746). — Nadeln (aus Wasser). F: 188—190°.

4-Acetoxy-benzoesäure $C_9H_8O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 157). B.* Aus 4-Oxy-benzoesäure und Essigsäureanhydrid in alkal. Lösung (J. D. RIEDEL, D. R. P. 224197; *C.* **1910** II, 516; *Frdl.* **10**, 1220). — Stäbchen (aus verd. Aceton); F: 196° (korr.) (R.). Krystalle (aus Benzol); F: 185° (ANSCHÜTZ, MOTSCHMANN, *A.* **392**, 116). — Geschwindigkeit der Verseifung durch Wasser bei 100°: A., M.

4-Benzoyloxy-benzoesäure $C_{14}H_{10}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 157). B.* Neben 3-Nitro-phenylglyoxylsäurenitril beim Schütteln von 4-[3-Nitro-benzoyloxy]-benzoesäure mit Benzoylchlorid und Kaliumcyanid-Lösung (FRANCIS, NIERENSTEIN, *A.* **382**, 197). Entsteht analog aus 3-Nitro-4-(carbäthoxy-oxy)-benzoesäure-[4-carboxy-phenylester] (F., N., *A.* **382**, 201).

4-[3-Nitro-benzoyloxy]-benzoesäure $C_{14}H_9O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Oxy-benzoesäure und 3-Nitro-benzoylchlorid in 10%iger Natronlauge bei 40°

(FRANCIS, NIERENSTEIN, *A.* **382**, 197). — Nadeln (aus Methanol). F: 273—274° (Zers.). — Gibt beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Kaliumcyanid-Lösung 3-Nitro-phenylglyoxylsäurenitril und 4-Benzoyloxy-benzoesäure.

4-(Carbäthoxy-oxy)-benzoesäure, Carbäthoxy-p-oxy-benzoesäure $C_{10}H_{10}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 158)*. *B.* Aus 4-Oxy-benzoesäure und Chlorameisensäureäthylester in verd. Natronlauge (E. FISCHER, FREUDENBERG, *A.* **372**, 36). — Nadeln (aus wäßr. Aceton oder verd. Alkohol). F: 156—157° (korr.).

4-Carboxy-phenoxyessigsäure, Phenoxyessigsäure-p-carbonsäure $C_9H_8O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 158)*. *B.* Aus 4-Oxy-benzoesäure und Chloressigsäure in siedender konzentrierter Natronlauge (R. MEYER, DUCZMAL, *B.* **46**, 3373). Aus 4-Chloracetylphenoxyessigsäure bei der Oxydation mit Permanganat (JOHANNSSEN, Dissertation [ROSTOCK 1898], S. 26). — F: 278° (M., D.).

3-Oxy-benzoesäure-[4-carboxy-phenylester], [m-Oxy-benzoyl]-[p-oxy-benzoesäure] $C_{14}H_{10}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung von 3-(Carbomethoxy-oxy)-benzoesäure-[4-carboxy-phenylester] (s. u.) mit wäßr. Ammoniak in Pyridin (LEPSIUS, *A.* **406**, 15). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 239—240° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Pyridin, schwer in Benzol.

3-(Carbomethoxy-oxy)-benzoesäure-[4-carboxy-phenylester], Carbomethoxy-[m-oxy-benzoyl]-[p-oxy-benzoesäure] $C_{16}H_{12}O_7 = CH_3 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Oxy-benzoesäure und 3-(Carbomethoxy-oxy)-benzoylchlorid in mit Äther überschichteter Natronlauge (LEPSIUS, *A.* **406**, 14). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 201° (korr.). Sehr wenig löslich in Wasser und Benzol.

b) Derivate der 4-Oxy-benzoesäure, die durch Veränderung der Carboxylgruppe (bezw. durch Veränderung der Carboxylgruppe und der Hydroxylgruppe) entstanden sind.

4-Methoxy-benzoesäuremethylester, Anissäuremethylester $C_9H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 159)*. *B.* Durch Erwärmen von anissaurem Natrium mit Dimethylsulfat und etwas Methanol auf dem Wasserbad (VOTOČEK, MATĚJKA, *B.* **46**, 1759). — Krystalle (aus Methanol oder verd. Alkohol). F: 48,3° (KENDALL, BOOGE, *Am. Soc.* **38**, 1722), 46° (V., M.). Thermische Analyse des Gemisches mit Trichloressigsäure s. u. — Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen: STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 116. Liefert mit Methylacetat in Gegenwart von Natrium 4-Methoxy-benzoylessigsäuremethylester und 4.6-Dioxo-2-[4-methoxy-phenyl]-5-[4-methoxy-benzoyl]-5.6-dihydro-1.4-pyran (Syst. No. 2568) (WAHL, SILBERZWEIG, *C. r.* **150**, 540; *Bl.* [4] **11**, 34). — Verbindung mit Trichloressigsäure $C_9H_{10}O_3 + CCl_3 \cdot CO_2H$. Tafeln, F: —6,3°; existiert außerdem noch in einer instabilen, tiefer schmelzenden Form (K., B.). Bildet mit den beiden Komponenten Eutektika.

4-Propyloxy-benzoesäuremethylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Oxy-benzoesäuremethylester und Propyljodid in Natriummethylat-Lösung (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1743). — Riecht knoblauchartig. F: 15°. Kp_{40}: 165—170°.

4-Isopropyloxy-benzoesäuremethylester $C_{11}H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Oxy-benzoesäuremethylester und Isopropyljodid in Natriummethylat-Lösung (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1743). — Kp_{15}: 159—162°.

4-Isoamyloxy-benzoesäuremethylester $C_{13}H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Oxy-benzoesäuremethylester und Isoamyljodid in Natriummethylat-Lösung (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1744). — Gelbliches Öl. Kp_{12}: 175—177°.

4-Allyloxy-benzoesäuremethylester $C_{11}H_{12}O_3 = CH_2{:}CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Oxy-benzoesäuremethylester und Allyljodid in Natriummethylat-Lösung (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1745). — Kp_{15}: 163°.

4-Benzyloxy-benzoesäuremethylester $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Oxy-benzoesäuremethylester und Benzylchlorid in Natriummethylat-Lösung (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1746). — F: 99°.

Kohlensäure-bis-[4-carbomethoxy-phenylester] (?), Carbonat des 4-Oxy-benzoesäuremethylesters (?) $C_{17}H_{14}O_7 = OC(O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$ (?). *B.* Neben Kohlensäure-[β-diäthylamino-äthylester]-[4-carbomethoxy-phenylester] bei der Einw. von Kohlensäure-[4-carbomethoxy-phenylester]-chlorid auf β-Diäthylamino-äthylalkohol in kaltem Benzol (EINHORN, ROTHLAUF, *A.* **382**, 260). — Nadeln (aus Essigester). F: 192,5°.

Kohlensäure-[β-diäthylamino-äthylester]-[4-carbomethoxy-phenylester] $C_{15}H_{21}O_5N = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Kohlensäure-[4-carbomethoxy-phenylester]-chlorid (S. 72) und β-Diäthylamino-äthylalkohol in Benzol in der Kälte (EINHORN, ROTHLAUF, *A.* **382**, 260; EI., D. R. P. 224108, 224160; *C.* **1910** II, 518;

Frdl. **10**, 1087, 1090). — Gelbes Öl. Liefert bei zweimaliger Destillation unter vermindertem Druck 4-[β-Diäthylamino-äthoxy]-benzoesäuremethylester und geringe Mengen 4-Oxy-benzoesäuremethylester. — $C_{15}H_{21}O_5N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 133—134° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther. Zersetzt sich in wäßr. Lösung unter Bildung von 4-Oxy-benzoesäuremethylester, salzsaurem β-Diäthylamino-äthylalkohol und CO_2.

Kohlensäure - [4 - carbomethoxy - phenylester] - chlorid $C_9H_7O_4Cl = ClOC\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Oxy-benzoesäuremethylester und Phosgen in Gegenwart von Chinolin in Benzol (EINHORN, ROTHLAUF, *A.* **382**, 260) oder Toluol (EI., D. R. P. 224160; *C.* **1910** II, 518; *Frdl.* **10**, 1090). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin). F: 58°. Kp_{13}: 144°. Leicht löslich in Benzol und Äther.

4-[β-Diäthylamino-äthoxy]-benzoesäuremethylester $C_{14}H_{21}O_3N = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Kohlensäure-[β-diäthylamino-äthylester]-[4-carbomethoxy-phenylester] durch zweimalige Destillation unter vermindertem Druck (EINHORN, ROTHLAUF, *A.* **382**, 261; EI., D. R. P. 224160; *C.* **1910** II, 518; *Frdl.* **10**, 1090). — Kp_{15}: 186—189°. — $C_{14}H_{21}O_3N + HCl$. Tafeln (aus Essigester). F: 147°. Sehr leicht löslich in Wasser und Aceton.

4-Oxy-benzoesäureäthylester $C_9H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 159)*. Dampfdrucke von Lösungen in Benzol: INNES, *Soc.* **113**, 434.

4 - Methoxy - benzoesäureäthylester, Anissäureäthylester $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 159)*. *B.* Durch Kochen von Anissäure mit 4 Tln. 4%iger alkoholischer Schwefelsäure (CURTIUS, MELSBACH, *J. pr.* [2] **81**, 548). — Kp: 261—262° (C., M.); Kp_{13}: 136—137° (v. AUWERS, *A.* **408**, 254). $D_4^{14,4}$: 1,1090; $n_\alpha^{14,3}$: 1,5218; $n_D^{14,3}$: 1,527; $n_\beta^{14,3}$: 1,5414; $n_\gamma^{14,3}$: 1,5544 (v. AU.).

4-Methoxy-benzoesäure-[β-brom-äthylester], Anissäure - [β - brom - äthylester] $C_{10}H_{11}O_3Br = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Anissäurechlorid und β-Brom-äthylalkohol auf dem Wasserbad (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 452). — Kp_{14}: 189—191°; $Kp_{0,5}$: 140° (korr.).

4 - Allyloxy - benzoesäureäthylester $C_{12}H_{14}O_3 = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(vgl. S. 160)*. *B.* Durch Kochen von 4-Oxy-benzoesäureäthylester mit Allylbromid und Kaliumcarbonat in Aceton (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 86). — F: —5°. Kp_{10}: 156°. — Geht beim Erhitzen auf 220—250° in 4-Oxy-3-allyl-benzoesäureäthylester über.

Kohlensäure - [4 - carbäthoxy - phenylester] - chlorid $C_{10}H_9O_4Cl = ClOC\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Oxy-benzoesäureäthylester und Phosgen bei Gegenwart von Chinolin in Benzol (EINHORN, D. R. P. 224108; *C.* **1910** II, 518; *Frdl.* **10**, 1087). — Krystalle. F: 56° bis 57°. Kp_{15}: 144°.

4-Methoxy-benzoesäure-l-menthylester, Anissäure-l-menthylester $C_{18}H_{26}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Methoxy-benzoylchlorid mit l-Menthol (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1740). — Kp_{15}: 229—230° (C., D.). D_4^{20}: 1,036; D_4^{100}: 0,9766 (C., D.); D_4^t zwischen 20° (1,0360) und 180° (0,9498): KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 48. $[\alpha]_D^{20}$: —86,47°; $[\alpha]_D^{100}$: —82,30° (C., D.); α_D (l = 10 cm) zwischen 19° (—89,46°) und 175° (—71,34°) und Drehung für andere Wellenlängen bei verschiedenen Temperaturen: K., P., *Soc.* **107**, 61.

4-Äthoxy-benzoesäure-l-menthylester $C_{19}H_{28}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus 4-Äthoxy-benzoylchlorid und l-Menthol bei 130—140° (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1742). — Krystalle (aus Alkohol). F: 76—77°; Kp_{16}: 230—235°; D_4^{100}: 0,9622 (C., D.). $[\alpha]_D^{100}$: —78,4° (unverd.) (C., D.); $[\alpha]_D$: —76,2° (in Alkohol; p = 5); Rotationsdispersion in alkoh. Lösung: KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 53.

4 - Propyloxy - benzoesäure - l - menthylester $C_{20}H_{30}O_3 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus 4-Propyloxy-benzoylchlorid und l-Menthol beim Erhitzen (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1743). — Nadeln (aus Methanol). F: 34—35°. D_4^{20}: 1,016 (unterkühlt); D_4^{100}: 0,9569. $[\alpha]_D^{20}$: —78,66° (unterkühlt); $[\alpha]_D^{100}$: —73,60°.

4 - Isopropyloxy - benzoesäure - l - menthylester $C_{20}H_{30}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Durch Behandeln von 4-Isopropyloxy-benzoesäure mit Phosphorpentachlorid in Benzol und Umsetzen des entstandenen Chlorids mit l-Menthol (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1743). — Krystalle (aus Alkohol). F: 57—58° (C., D.). — D_4^{20}: 1,011 (unterkühlt); D_4^{100}: 0,9514 (C., D.). $[\alpha]_D^{20}$: —77,42° (unterkühlt); $[\alpha]_D^{100}$: —73,37° (C., D.); $[\alpha]_D$: —79,6° (in Benzol; p = 5); Rotationsdispersion in Benzol: KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 54.

4 - Isoamyloxy - benzoesäure - l - menthylester $C_{22}H_{34}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus 4-Isoamyloxy-benzoylchlorid und l-Menthol bei 105—120° (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1744). — Nadeln (aus Methanol). F: 54—55°. D_4^{20}: 0,9954 (unterkühlt); D_4^{100}: 0,9400. $[\alpha]_D^{20}$: —71,57° (unterkühlt); $[\alpha]_D^{100}$: —67,57°.

4-Allyloxy-benzoesäure-l-menthylester $C_{20}H_{28}O_3 = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Durch Behandeln von 4-Allyloxy-benzoesäure mit Phosphorpentachlorid in Benzol und Umsetzen des entstandenen Chlorids mit l-Menthol (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1745). — Flüssigkeit. D_4^{20}: 1,027 (C., D.; KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 49); D_4^{100}: 0,9689 (C., D.). $[\alpha]_D^{20}$: —79,69° (C., D.), —79,76° (K., P.); $[\alpha]_D^{100}$: —74,95° (C., D.); Rotationsdispersion bei 20°: K., P.

4-Benzyloxy-benzoesäure-l-menthylester $C_{24}H_{30}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus 4-Benzyloxy-benzoylchlorid und l-Menthol bei 100—140° (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1746). — Erstarrt langsam zu Krystallen. D_4^{20}: 1,064; D_4^{100}: 1,0015. $[\alpha]_D^{20}$: —69,68°; $[\alpha]_D^{100}$: —65,29°.

Phosphorsäureester des 4-Oxy-benzoesäure-l-menthylesters $C_{17}H_{25}O_6P = H_2O_3P\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Phosphorsäure-[4-chlorformyl-phenylester]-dichlorid und l-Menthol durch Erhitzen auf 100° und Zerlegen des Reaktionsproduktes mit Wasser (BAYER & Co., D. R. P. 280000; *C.* **1914** II, 1334; *Frdl.* **12**, 811). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 183°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

4-Oxy-benzoesäure-[4-nitro-benzylester] $C_{14}H_{11}O_5N = HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 4-oxy-benzoesaurem Natrium und 4-Nitro-benzylbromid in siedendem verdünntem Alkohol (LYMAN, REID, *Am. Soc.* **39**, 704). — Krystalle (aus Alkohol). F: 198,5°. Sehr wenig löslich in heißem Alkohol.

4-Methoxy-benzoesäure-[4-nitro-benzylester], Anissäure-[4-nitro-benzylester] $C_{15}H_{13}O_5N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus anissaurem Natrium und 4-Nitro-benzylbromid in siedendem verdünntem Alkohol (LYONS, REID, *Am. Soc.* **39**, 1738). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 132°.

Phosphorsäureester des 4-Oxy-benzoesäuresantalylesters $C_{22}H_{29}O_6P = H_2O_3P\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{15}H_{23}$. *B.* Aus Phosphorsäure-[4-chlorformyl-phenylester]-dichlorid und Santalol in Gegenwart von Pyridin in kaltem Benzol; das Reaktionsprodukt zersetzt man mit Natronlauge (BAYER & Co., D. R. P. 280000; *C.* **1914** II, 1334; *Frdl.* **12**, 811). — Dickflüssiges Öl.

Anissäure-[β-oxy-äthylester], Äthylenglykol-monoanisat $C_{10}H_{12}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Umsetzung von in Chloroform gelöstem Anisoylchlorid mit 1 Mol Äthylenglykol in Pyridin unter Kühlung, neben Äthylenglykol-dianisat (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 470). — $Kp_{0,4}$: 149—150° (korr.).

Anissäure-[β-chloracetoxy-äthylester], Äthylenglykol-chloracetat-anisat $C_{12}H_{13}O_5Cl = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Anissäure-[β-oxy-äthylester] und Chloracetylchlorid in Benzol (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 471). — Krystalle (aus Alkohol). F: 45,5—46,5° (korr.). $Kp_{0,5}$: 170—175°. Leicht löslich in Benzol. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 314.

Äthylenglykol-dianisat $C_{18}H_{18}O_6 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzung von in Chloroform gelöstem Anisoylchlorid mit Äthylenglykol in Pyridin unter Kühlung, neben Äthylenglykol-monoanisat (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 471). — Prismen (aus Eisessig). F: 117—117,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht in Benzol und Chloroform.

Phosphorsäureester des 4-Oxy-benzoesäure-[2-methoxy-phenylesters] $C_{14}H_{13}O_7P = H_2O_3P\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Phosphorsäure-[4-chlorformyl-phenylester]-dichlorid und Guajacol bei Gegenwart von Dimethylanilin in Benzol bei 30—40°; das Reaktionsprodukt wird mit Natronlauge zerlegt (BAYER & Co., D. R. P. 280000; *C.* **1914** II, 1334; *Frdl.* **12**, 811). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 182°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $NaC_{14}H_{12}O_7P$. Schwer löslich in Wasser.

Phosphorsäureester des 4-Oxy-benzoesäure-[6-methoxy-3-methyl-phenylesters] $C_{15}H_{15}O_7P = H_2O_3P\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Phosphorsäure-[4-chlorformyl-phenylester]-dichlorid und 3-Oxy-4-methoxy-1-methyl-benzol (*Hptw. Bd. VI, S. 879*) bei Gegenwart von Pyridin in kaltem Benzol; das Reaktionsprodukt wird mit Natronlauge zerlegt (BAYER & Co., D. R. P. 280000; *C.* **1914** II, 1334; *Frdl.* **12**, 811). — F: 179°.

Phenanthrenhydrochinon-monoanisat $C_{22}H_{16}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_{14}H_8\cdot OH$. *B.* Aus Phenanthrenchinon und Anisaldehyd in Benzol am Sonnenlicht (KLINGER, *A.* **382**, 218). — Blättchen (aus Aceton), schwach violette Nadeln (aus Eisessig). F: 232°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Ligroin und Xylol.

Phenanthrenhydrochinon-acetat-anisat $C_{24}H_{18}O_5 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_{14}H_8\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenanthrenhydrochinon-monoanisat und Acetylchlorid in siedendem Benzol (KLINGER, *A.* **382**, 219). — Tafeln. F: 175°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Petroläther.

Phenanthrenhydrochinon-benzoat-anisat $C_{29}H_{20}O_5 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_{14}H_8\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenanthrenhydrochinon-monoanisat und Benzoylchlorid in Benzol bei 150° (KLINGER, *A.* **382**, 219). — Nadeln. F: 193°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Eisessig und Alkohol.

4-Oxy-benzoesäure-[3.5-dioxy-phenylester], Phloroglucin-mono-[4-oxy-benzoat] $C_{13}H_{10}O_5 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4 (oder 2.6)-Dioxy-6 (oder 4)-[4-oxy-benzoyloxy]-benzoesäure über den Schmelzpunkt unter vermindertem Druck (SONN, *B.* **46**, 4057). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 218° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in siedendem Äther, unlöslich in Benzol und Ligroin. — Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

d-Mannit-dianisat, Dianisoyl-d-mannit $C_{22}H_{26}O_{10} = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O)_2C_6H_8(OH)_4$. *B.* Man fügt eine Lösung von Anisoylchlorid in Chloroform zu einer auf 60° erwärmten Lösung von d-Mannit in Pyridin (E. FISCHER, BERGMANN, *B.* **49**, 298). — Krystallisiert aus Alkohol häufig in Platten, die sich beim Erwärmen mit Essigester oder Alkohol in Nadeln und Prismen umwandeln. F: 175—176° (korr.). Schwer löslich in heißem Chloroform und Wasser, löslich in heißem Alkohol, Aceton und Essigester, leicht löslich in heißem Amylalkohol und Eisessig. Wird durch heiße verdünnte Alkalien verseift.

Dulcit-monoanisat, Monoanisoyldulcit $C_{14}H_{20}O_8 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_8(OH)_5$. *B.* Man setzt α-Diacetondulcit (F: 145—146°) (Syst. No. 3009) mit Anisoylchlorid in Gegenwart von Chinolin in Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur um und schüttelt den entstandenen Monoanisoyl-diacetondulcit in Chloroform-Lösung mit 17%iger Salzsäure (E. FISCHER, BERGMANN, *B.* **49**, 296). — Nadeln (aus Amylalkohol). F: 166—167° (korr.). Leicht löslich in heißem Wasser und Amylalkohol, löslich in Alkohol, schwer löslich in heißem Aceton und Essigester, fast unlöslich in Chloroform und Benzol.

Dulcit-dianisat, Dianisoyldulcit $C_{22}H_{26}O_{10} = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O)_2C_6H_8(OH)_4$. *B.* Durch Schütteln von α-Dianisoyl-diacetondulcit (Syst. No. 3009) mit einer Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig (E. FISCHER, BERGMANN, *B.* **49**, 295). — Plättchen (aus Eisessig). Sintert von ca. 192° an; F: 204—205° (korr.). In der Hitze sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol, leicht in Amylalkohol und Eisessig.

d-Inosit-methyläther-pentaanisat, Pentaanisat des Pinits $C_{47}H_{44}O_{16} = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O)_5C_6H_6\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Pinit (Ergw. Bd. VI, S. 587) und Anisoylchlorid in Gegenwart von Chinolin bei 120° (GRIFFIN, NELSON, *Am. Soc.* **37**, 1570). — Nadeln (aus Alkohol). F: 101°. Optisch inaktiv. Löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser.

Pentaanisat des inakt. nicht spaltbaren Inosits $C_{46}H_{42}O_{16} = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O)_5C_6H_6\cdot OH$. *B.* Neben dem Hexaanisat bei der Einw. von Anisoylchlorid auf Inosit (Ergw. Bd. VI, S. 588) in Gegenwart von Chinolin bei 120° (GRIFFIN, NELSON, *Am. Soc.* **37**, 1563). — Mikroskopische Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 251°. Löslich in Chloroform, schwer löslich in Aceton, unlöslich in Alkohol, Äther und Wasser.

Hexaanisat des inakt. nicht spaltbaren Inosits $C_{54}H_{48}O_{18} = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O)_6C_6H_6$. *B.* Neben dem Pentaanisat bei der Einw. von Anisoylchlorid auf Inosit (Ergw. Bd. VI, S. 588) in Gegenwart von Chinolin bei 120° (GRIFFIN, NELSON, *Am. Soc.* **37**, 1563). — Prismen (aus Chloroform + Alkohol). F: 225°. Löslich in Chloroform, schwer löslich in Aceton und Essigester, unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und Wasser.

4-Methoxy-benzoesäure-chloracetaminomethylester, Anissäure-chloracetaminomethylester, Chloracetaminomethyl-anisat $C_{11}H_{12}O_4NCl = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus N-Oxymethyl-chloracetamid und Anisoylchlorid in Gegenwart von Pyridin in Äther oder Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 406). — Nadeln (aus Benzol + Toluol). F: 106—107° (korr.). Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Äther.

ω-Chlor-6-anisoyloxy-3-methyl-acetophenon, Anisat des 2-Chloracetyl-p-kresols $C_{17}H_{15}O_4Cl = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Erhitzen von ω-Chlor-6-oxy-3-methyl-acetophenon (*Hptw. Bd. VIII, S. 111*) mit Anisoylchlorid auf 160—170° (AUWERS, *B.* **43**, 2197). — Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 121,5°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Ligroin. — Liefert beim Kochen mit Kaliumcarbonat und Benzol 3-Oxy-5-methyl-2-anisoyl-cumaron (Syst. No. 2536).

4-Oxy-benzoyloxyessigsäure, 4-Oxy-benzoylglykolsäure $C_9H_8O_5 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 4-oxy-benzoesaurem Natrium mit Chloressig-

säureäthylester auf 180° und Verseifung des entstandenen Äthylesters mit 25%iger Natronlauge bei 4° (R. MEYER, DUCZMAL, *B.* **46**, 3374). — Nadeln (aus Xylol). F: 174—175°.

4-Methoxy-benzoyloxyessigsäure, Anisoyloxyessigsäure, Anisoylglykolsäure $C_{10}H_{10}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. F: 105° (BAYER & Co., D. R. P. 283538; *C.* **1915** I, 1033; *Frdl.* **12**, 675).

[4-Methoxy-benzoyloxyacetyl]-salicylsäure, Anisoyloxyacetyl-salicylsäure $C_{17}H_{14}O_7 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus (nicht näher beschriebenem) Anisoylglykolsäurechlorid und Salicylsäure in Gegenwart von Dimethylanilin in Benzol (BAYER & Co., D. R. P. 283538; *C.* **1915** I, 1033; *Frdl.* **12**, 675). — Krystalle (aus Toluol). F: 123°.

[4-(Carbäthoxy-oxy)-benzoyl]-5(?)-nitro-salicylsäure $C_{17}H_{13}O_9N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 5(?)-Nitro-salicylsäure und 4-[Carbäthoxy-oxy]-benzoylchlorid in 1n-Kalilauge (FRANCIS, NIERENSTEIN, *A.* **382**, 205). — Prismen (aus verd. Aceton). F: 194—196° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aceton, unlöslich in Benzol, Chloroform und Äther. — Gibt beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Kaliumcyanid-Lösung 4-[Carbäthoxy-oxy]-phenylglyoxylsäurenitril.

Phosphorsäureester des [4-Oxy-benzoyl]-salicylsäuremethylesters $C_{15}H_{13}O_8P = H_2O_3P \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Phosphorsäure-[4-chlorformyl-phenylester]-dichlorid und Salicylsäuremethylester durch Erhitzen und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser (BAYER & Co., D. R. P. 280000; *C.* **1914** II, 1334; *Frdl.* **12**, 811). — F: 175°. Leicht löslich in Wasser.

4-Oxy-benzoesäure-[3-carboxy-phenylester], [p-Oxy-benzoyl]-[m-oxy-benzoesäure] $C_{14}H_{10}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von kaltem verdünntem Ammoniak auf 4-(Carbomethoxy-oxy)-benzoesäure-[3-carboxy-phenylester] (s. u.) (LEPSIUS, *A.* **406**, 16). — Nadeln (aus verd. Aceton). F: 254° (korr.).

4-Methoxy-benzoesäure-[3-carbomethoxy-phenylester], 3-Anisoyloxy-benzoesäuremethylester $C_{16}H_{14}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Schütteln einer alkal. Lösung von 3-Oxy-benzoesäuremethylester mit einer äther. Lösung von Anisoylchlorid (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **87**, 415). — Nadeln (aus Ligroin). F: 79—80°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und warmem Ligroin.

4-(Carbomethoxy-oxy)-benzoesäure-[3-carboxy-phenylester], Carbomethoxy-[p-oxy-benzoyl]-[m-oxy-benzoesäure] $C_{16}H_{12}O_7 = CH_3 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-(Carbomethoxy-oxy)-benzoylchlorid und 3-Oxy-benzoesäure in mit Äther überschichteter Natronlauge (LEPSIUS, *A.* **406**, 15). — Nadeln (aus verd. Aceton). F: 185° (korr.). Leicht löslich in Aceton und Pyridin, schwer in Benzol. — Gibt bei der Verseifung mit verd. Ammoniak 4-Oxy-benzoesäure-[3-carboxy-phenylester].

4-(Carbäthoxy-oxy)-benzoesäure-[3-carboxy-phenylester], Carbäthoxy-[p-oxy-benzoyl]-[m-oxy-benzoesäure] $C_{17}H_{14}O_7 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Schütteln einer Lösung von 3-Oxy-benzoesäure in 2n-Kalilauge mit einer äther. Lösung von 4-(Carbäthoxy-oxy)-benzoylchlorid (FRANCIS, NIERENSTEIN, *A.* **382**, 210). — Schuppen (aus verd. Aceton). F: 148°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Carbomethoxy-[p-oxy-benzoyl]-[m-oxy-benzoylchlorid] $C_{16}H_{11}O_6Cl = CH_3 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Aus 4-(Carbomethoxy-oxy)-benzoesäure-[3-carboxy-phenylester] und Phosphorpentachlorid (LEPSIUS, *A.* **406**, 15). — Nadeln (aus Ligroin). F: 120° (korr.).

4-Oxy-benzoesäure-[4-carboxy-phenylester], [p-Oxy-benzoyl]-[p-oxy-benzoesäure] $C_{14}H_{10}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 162)*. *B.* Aus 4-Oxy-benzoesäure durch längere Einw. von Phosphoroxychlorid in Äther bei 37° (E. FISCHER, FREUDENBERG, *A.* **372**, 45). Durch Spaltung von 4-Acetoxy-benzoesäure-[4-carboxy-phenylester] mit Ammoniak in verd. Aceton bei 15—18° (FI., KADISADÉ, *B.* **52**, 74). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung gegen 277° (korr.) (FI., FR.).

4-Methoxy-benzoesäure-[4-carbomethoxy-phenylester], 4-Anisoyloxy-benzoesäuremethylester $C_{16}H_{14}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Schütteln einer alkal. Lösung von 4-Oxy-benzoesäuremethylester mit einer äther. Lösung von Anisoylchlorid (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **85**, 312). — Nadeln (aus Benzol). F: 146—147°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin.

4-Acetoxy-benzoesäure-[4-carboxy-phenylester], Acetyl-[p-oxy-benzoyl]-[p-oxy-benzoesäure] $C_{16}H_{12}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 162)*. *B.* Durch Schütteln einer Lösung von 4-Oxy-benzoesäure in 1n-Natronlauge mit einer äther. Lösung von 4-Acetoxy-benzoylchlorid (E. FISCHER, KADISADÉ, *B.* **52**, 73). — Mikroskopische Nadeln

oder Blätter (aus Essigester). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 221—223° (korr.). Leicht löslich in warmem Essigester, ziemlich leicht in warmem Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol und Äther. — Gibt mit Ammoniak in verd. Aceton 4-Oxy-benzoesäure-[4-carboxy-phenylester].

4-(Carbäthoxy-oxy)-benzoesäure-[4-carboxy-phenylester], Carbäthoxy-[p-oxy-benzoyl]-[p-oxy-benzoesäure] $C_{17}H_{14}O_7 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln einer alkal. Lösung von 4-Oxy-benzoesäure mit einer äther. Lösung von 4-(Carbäthoxy-oxy)-benzoylchlorid (E. FISCHER, FREUDENBERG, *A.* **372**, 40). — Blättchen (aus Chloroform + Äther). F: 112° (korr.).

Di-[p-oxy-benzoyl]-[p-oxy-benzoesäure] $C_{21}H_{14}O_7 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 162)*. *B.* Durch Einw. von wäßr. Ammoniak in Aceton + Pyridin auf Carbäthoxy-di-[p-oxy-benzoyl]-[p-oxy-benzoesäure] (E. FISCHER, FREUDENBERG, *A.* **372**, 38) oder Acetyl-di-[p-oxy-benzoyl]-[p-oxy-benzoesäure] (FI., KADISADÉ, *B.* **52**, 75). — Nadeln (aus Aceton). Zersetzt sich bei raschem Erhitzen von ca. 283° an und schmilzt bei 300° (korr.) (FI., FR.). Löst sich in ca. 70 Tln. siedendem Alkohol, leichter in heißem Eisessig; sehr wenig löslich in Äther, fast unlöslich in heißem Wasser und Benzol, unlöslich in Petroläther (FI., FR.).

Acetyl-di-[p-oxy-benzoyl]-[p-oxy-benzoesäure] $C_{23}H_{16}O_8 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 163)*. *B.* {Beim Erhitzen von Di-[p-oxy-benzoyl]-[p-oxy-benzoesäure] .... (KLEPL, *J. pr.* [2] **28**, 208}; E. FISCHER, FREUDENBERG, *A.* **372**, 39). Durch Schütteln einer Lösung von 4-Oxy-benzoesäure-[4-carboxy-phenylester] in verd. Natronlauge mit einer äther. Lösung von 4-Acetoxy-benzoylchlorid (FI., KADISADÉ, *B.* **52**, 74). — Nadeln, Platten oder Blättchen (aus Malonester oder Eisessig). Schmilzt bei raschem Erhitzen unter Zersetzung gegen 253—254° (korr.) (FI., K.) bezw. 256° (korr.) (FI., FR.). In der Wärme leicht löslich in Malonester, Diäthylmalonester, Amylalkohol und Amylacetat, löslich in Aceton und in Eisessig, schwer löslich in Alkohol und Essigester (FI., K.). — Gibt bei der Verseifung mit wäßr. Ammoniak in Pyridin + Aceton Di-[p-oxy-benzoyl]-[-p-oxy-benzoesäure] (FI., K.).

Carbäthoxy-di-[p-oxy-benzoyl]-[p-oxy-benzoesäure] $C_{24}H_{18}O_9 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Schütteln einer Lösung von 4-Oxy-benzoesäure-[4-carboxy-phenylester] in verd. Natronlauge mit einer äther. Lösung von 4-(Carbäthoxy-oxy)-benzoylchlorid (E. FISCHER, FREUDENBERG, *A.* **372**, 36). — Blättchen (aus Amylalkohol). F: 243—244° (korr.; Zers.). Löslich in 6 Tln. Pyridin von 20°, in 100 Tln. siedendem Amylalkohol und in 120 Tln. siedendem Aceton, leicht löslich in warmem Eisessig und Tetrachloräthan, schwer in heißem Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin und Wasser. — Gibt bei der Verseifung mit wäßr. Ammoniak in Aceton + Pyridin Di-[p-oxy-benzoyl]-[p-oxy-benzoesäure]. — Ammoniumsalz, Lithiumsalz, Natriumsalz und Kaliumsalz sind sehr wenig löslich in Wasser.

Tri-[p-oxy-benzoyl]-[p-oxy-benzoesäure] $C_{28}H_{18}O_9 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung von Carbäthoxy-tri-[p-oxy-benzoyl]-[p-oxy-benzoesäure] mit wäßr. Ammoniak in Aceton + Pyridin (E. FISCHER, FREUDENBERG, *A.* **372**, 43). — Nadeln (aus Diäthyloxalat). Schmilzt bei raschem Erhitzen unter Zersetzung gegen 325° (korr.). Löslich in ca. 600 Tln. siedendem Diäthyloxalat, sehr wenig löslich oder unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Fast unlöslich in kalten verdünnten Alkalilaugen, sehr wenig löslich in kaltem verdünntem Ammoniak.

Carbäthoxy-tri-[p-oxy-benzoyl]-[p-oxy-benzoesäure] $C_{31}H_{22}O_{11} = C_2H_5\cdot O_2C\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Schütteln einer Lösung von 4-Oxy-benzoesäure-[4-carboxy-phenylester] in verd. Natronlauge mit einer Lösung von 4-[4-(Carbäthoxy-oxy)-benzoyloxy]-benzoylchlorid in Essigester + Äther (E. FISCHER, FREUDENBERG, *A.* **372**, 41). — Mikroskopische Blättchen (aus Tetrachloräthan). Schmilzt bei raschem Erhitzen unter Zersetzung gegen 275° (korr.). Unlöslich in Wasser und Ligroin, sehr wenig löslich in Äther, Alkohol, Aceton und Chloroform, etwas leichter in heißem Amylalkohol und Eisessig, löslich in 60 Tln. siedendem Tetrachloräthan; ziemlich leicht löslich in warmem Pyridin und in kalter konzentrierter Schwefelsäure. — Gibt mit wäßr. Ammoniak in Aceton + Pyridin Tri-[p-oxy-benzoyl]-[p-oxy-benzoesäure] und andere Produkte.

[4-Methoxy-benzoesäure]-anhydrid, Anissäureanhydrid $C_{16}H_{14}O_5 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO)_2O$ *(S. 163)*. *B.* Durch Erwärmen von Anissäure mit Oxalylchlorid in Benzol (ADAMS, WIRTH, FRENCH, *Am. Soc.* **40**, 426). — F: 99°.

4-Methoxy-benzoesäure-[β-chloracetamino-äthylester], Anissäure-[β-chloracetamino-äthylester] $C_{12}H_{14}O_4NCl = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus β-Chloracetamino-äthylalkohol und Anisoylchlorid in Gegenwart von Pyridin in Äther oder Chloroform (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 414). Aus Anissäure-[β-amino-äthyl-

ester] und Chloracetylchlorid in alkal. Lösung (J., H.). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 96,5° bis 97° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol, Äther und Benzol. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 314.

4-Methoxy-benzoesäure-[γ-chloracetamino-propylester], Anissäure-[γ-chloracetamino-propylester] $C_{13}H_{16}O_4NCl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Anissäure-[γ-amino-propylester] *(Hptw., S. 163)* und Chloracetylchlorid in alkal. Lösung (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 423). — Schwach rötliche Krystalle (aus Toluol). F: 72,5—73° (korr.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Äther und Benzol. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 314.

4-Oxy-benzoylchlorid $C_7H_5O_2Cl = HO \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Durch Eintragen von 4-oxybenzoesaurem Natrium oder Kalium in Thionylchlorid unter Eiskühlung (KOPETSCHNI, KARCZAG, *B.* **47**, 237; D. R. P. 262883; *C.* **1913** II, 728; *Frdl.* **11**, 211) oder in eine Lösung von Phosgen in Toluol (K., K., D. R. P. 266351; *C.* **1913** II, 1715; *Frdl.* **11**, 213). — Gelbliches Öl. Erstarrt bei —15° nicht. Reizt zu Tränen.

4-Methoxy-benzoylchlorid, Anisoylchlorid $C_8H_7O_2Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ *(S. 163)*. Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen: STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 117.

4-Äthoxy-benzoylchlorid $C_9H_9O_2Cl = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Aus 4-Äthoxybenzoesäure und Phosphorpentachlorid (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1741). — Kp_{20}: 160°.

4-Propyloxy-benzoylchlorid $C_{10}H_{11}O_2Cl = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Aus 4-Propyloxy-benzoesäure und Phosphorpentachlorid (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1743). — Kp_{12}: 145—150°.

4-Isoamyloxy-benzoylchlorid $C_{12}H_{15}O_2Cl = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Aus 4-Isoamyloxy-benzoesäure und Phosphorpentachlorid (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1744). — Kp_{12}: 180—182°.

4-Benzyloxy-benzoylchlorid $C_{14}H_{11}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Aus 4-Benzyloxy-benzoesäure und Phosphorpentachlorid in Benzol (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1746). — Nadeln. F: 104—106°.

4-Acetoxy-benzoylchlorid $C_9H_7O_3Cl = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Aus 4-Acetoxy-benzoesäure beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid (J. D. RIEDEL, D. R. P. 224197; *C.* **1910** II, 516; *Frdl.* **10**, 1219) oder beim Schütteln mit Phosphorpentachlorid in Tetrachlorkohlenstoff (E. FISCHER, KADISADÉ, *B.* **52**, 73). — Nadeln oder Prismen. F: 29° (F., K.), 30° (R.). Kp_{11-12}: 145—146° (korr.) (F., K.). Leicht löslich in Äther, Essigester, Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff (F., K.).

4-(Carbomethoxy-oxy)-benzoylchlorid $C_9H_7O_4Cl = CH_3 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ *(S. 163)*. Gibt bei Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in siedendem Cumol 4-(Carbomethoxy-oxy)-benzaldehyd (ROSENMUND, *B.* **51**, 592).

4-(Carbäthoxy-oxy)-benzoylchlorid $C_{10}H_9O_4Cl = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Aus 4-(Carbäthoxy-oxy)-benzoesäure und Phosphorpentachlorid (E. FISCHER, FREUDENBERG, *A.* **372**, 36). — Nadeln. F: 41°. Kp_{12}: ca. 170°.

4-[3-(Carbomethoxy-oxy)-benzoyloxy]-benzoylchlorid, Carbomethoxy-[m-oxy-benzoyl]-[p-oxy-benzoylchlorid] $C_{16}H_{11}O_6Cl = CH_3 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Aus 3-(Carbomethoxy-oxy)-benzoesäure-[4-carboxy-phenylester] und Phosphorpentachlorid (LEPSIUS, *A.* **406**, 14). — Nadeln (aus Ligroin). F: 105—106° (korr.). Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol.

4-[4-(Carbäthoxy-oxy)-benzoyloxy]-benzoylchlorid, Carbäthoxy-[p-oxy-benzoyl]-[p-oxy-benzoylchlorid] $C_{17}H_{13}O_6Cl = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Aus 4-(Carbäthoxy-oxy)-benzoesäure-[4-carboxy-phenylester] und Phosphorpentachlorid in Chloroform auf dem Wasserbad (E. FISCHER, FREUDENBERG, *A.* **372**, 40). — Blättchen (aus hochsiedendem Ligroin), Nadeln (aus Petroläther). F: 113° (korr.). Leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in Aceton und Essigester, schwerer in Äther. — Wird durch Wasser verhältnismäßig langsam zersetzt.

Phosphorsäure-[4-chlorformyl-phenylester]-dichlorid $C_7H_4O_3Cl_3P = Cl_2OP \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ *(S. 164)*. Liefert beim Erwärmen mit l-Menthol auf 100° und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser den Phosphorsäureester des 4-Oxy-benzoesäure-l-menthylesters; reagiert analog mit Santalol, Guajacol, Isokreosol, Methylsalicylat und Cholesterin (BAYER & Co., D. R. P. 280000; *C.* **1914** II, 1334; *Frdl.* **12**, 811).

4-Oxy-benzaminoessigsäure, [4-Oxy-benzoyl]-glycin, 4-Oxy-hippursäure $C_9H_9O_4N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 164)*. *B.* Findet sich im Harn von Katzen nach Verfütterung von 4-Oxy-benzaldehyd (DAKIN, *J. biol. Chem.* **8**, 23).

4-Methoxy-benzoesäure-dimethylamid, Anissäuredimethylamid, N.N-Dimethyl-anisamid $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Anisoylchlorid und Dimethylamin in alkal. Lösung (STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 117). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff + Petroläther). F: 42°. Kp_{10}: 170—171,5°. — Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen: ST., K.

4-Methoxy-benzaminoessigsäure, Anisoylglycin, 4-Methoxy-hippursäure, Anisursäure $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 166)*. *B.* Findet sich im Harn von Kaninchen nach subcutaner Injektion von β-[4-methoxy-phenyl]-propionsaurem Natrium (MATSUO, *J. biol. Chem.* **35**, 295). — Prismen (aus Wasser). F: 170—171°. Unlöslich in kaltem Äther.

4-Methoxy-benzaminoacetonitril, Anisoylaminoacetonitril $C_{10}H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus Aminoacetonitril und Anisoylchlorid in alkal. Lösung (JOHNSON, BURNHAM, *Am.* **47**, 238). — Tafeln (aus Alkohol). F: 153—154°.

4-Methoxy-benzaminothioacetamid, Anisoylaminothioacetamid $C_{10}H_{12}O_2N_2S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus Anisoylaminoacetonitril und Schwefelwasserstoff in alkoh. Ammoniak (JOHNSON, BURNHAM, *Am.* **47**, 239). — Prismen (aus Alkohol). F: 189° (Zers.).

4-Oxy-benzonitril, 4-Cyan-phenol $C_7H_5ON = HO \cdot C_6H_4 \cdot CN$ *(S. 167)*. F: 113° (BRADY, DUNN, *Soc.* **105**, 827). — Gibt in Natriumäthylat-Lösung mit Äthylenoxyd Äthylenglykol-mono-[4-cyan-phenyläther], mit Propylenoxyd ein zwischen 46° und 67° schmelzendes Gemisch von Propylenglykol-α-[4-cyan-phenyläther] und Propylenglykol-β-[4-cyan-phenyläther]; Geschwindigkeit dieser Reaktionen bei 70,4°: BOYD, MARLE, *Soc.* **105**, 2123, 2138.

4-Methoxy-benzonitril, Anissäurenitril $C_8H_7ON = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CN$ *(S. 168)*. *B.* Aus Anisaldehyd und Ammoniak beim Leiten über Thoriumoxyd bei 420—440° (MAILHE, DE GODON, *C. r.* **166**, 217; *Bl.* [4] **23**, 240; M., *A. ch.* [9] **13**, 211). Durch Erhitzen von N.N'-Bis-[4-methoxy-phenyl]-thioharnstoff (BAYER & Co., D. R. P. 259363; *C.* **1913** I, 1741; *Frdl.* **11**, 203) oder 4-Methoxy-phenylsenföl (B. & Co., D. R. P. 259364; *C.* **1913** I, 1741; *Frdl.* **11**, 204; vgl. a. SALKOWSKI, *B.* **7**, 1012) mit Eisenpulver in Paraffinöl auf 280° bis 290°. Durch Einw. von Chlorcyan auf 4-Methoxy-phenylmagnesiumbromid (GRIGNARD, BELLET, COURTOT, *A. ch.* [9] **4**, 47). — F: 61°; Kp_{30}: 138—140° (G., B., C.). — Gibt mit Acetonitril in Gegenwart von Natrium in Äther β-Imino-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäurenitril (SONN, *B.* **51**, 826).

4-[β-Oxy-äthoxy]-benzonitril, Äthylenglykol-mono-[4-cyan-phenyläther] $C_9H_9O_2N = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Aus 4-Oxy-benzonitril und Äthylenoxyd in Natriumäthylat-Lösung (BOYD, MARLE, *Soc.* **105**, 2123, 2138). — Nadeln (aus Benzol). F: 86°.

4-Acetoxy-benzonitril $C_9H_7O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CN$ *(S. 168)*. *B.* Aus 4-Acetoxy-benz-syn-aldoxim durch Einw. von Acetanhydrid bei 30° (BRADY, DUNN, *Soc.* **105**, 827).

4-Methoxy-benzamidin, Anisamidin $C_8H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ *(S. 168)*. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von 2.4.6-Tris-[4-methoxy-phenyl]-1.3.5-triazin (Syst. No. 3868) mit Salzsäure und Essigsäure auf dem Wasserbad (BOUGAULT, ROBIN, *C. r.* **169**, 980; R., *A. ch.* [9] **16**, 119).

Anishydroxamsäure, N-Anisoyl-hydroxylamin $C_8H_9O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bezw. $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(OH):N \cdot OH$ *(S. 170)*. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25° (aus der Leitfähigkeit in Wasser): $7,3 \times 10^{-7}$ (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **40** I, 107).

4-Methoxy-benzhydrazid, Anissäurehydrazid, Anisoylhydrazin $C_8H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus Anissäureäthylester und Hydrazinhydrat beim Kochen unter Rückfluß (CURTIUS, MELSBACH, *J. pr.* [2] **81**, 548). — Nadeln (aus Wasser). F: 136°. Leicht löslich in Alkohol. — Gibt bei jahrelanger Einw. von verd. Natronlauge kleine Mengen Anisaldehyd-anisoylhydrazon (s. u.).

Anissäure-anisalhydrazid, Anisaldehyd-anisoylhydrazon $C_{16}H_{16}O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Anissäurehydrazid und Anisaldehyd in Wasser (CURTIUS, MELSBACH, *J. pr.* [2] **81**, 548). Entsteht in geringer Menge bei jahrelanger Einw. von verd. Natronlauge auf Anissäurehydrazid (C., M., *J. pr.* [2] **81**, 549). — Nadeln (aus Alkohol). F: 171°.

Substitutionsprodukte der 4-Oxy-benzoesäure.

3.5-Dichlor-4-oxy-benzoesäure $C_7H_4O_3Cl_2 = HO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2H$ *(S. 176)*. *B.* Durch Einw. von Chlor auf 3-Sulfo-4-oxy-benzoesäure in wäßr. Lösung (DATTA, MITTER, *Am. Soc.* **41**, 2037). — F: 255—256° (Zers.).

3-Brom-4-oxy-benzoesäure $C_7H_5O_3Br = HO \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$ *(S. 177)*. Wird bei 1-stdg. Kochen mit Anilin zu ca. 54% unter Abspaltung von CO_2 zersetzt (v. HEMMELMAYR, *M.* **34**, 373).

3.5-Dibrom-4-oxy-benzoesäure $C_7H_4O_3Br_2 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$ *(S. 179)*. *B.* Aus 4-Oxy-benzoesäure und Brom in Eisessig-Schwefelsäure bei 0—5° (POPE, WOOD, *Soc.* **101**, 1826). Aus 3.5-Dibrom-4-acetoxy-toluol *(Hptw. Bd. VI, S. 407)* durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig und Hydrolyse des Reaktionsproduktes (MOIR, *C.* **1913** II, 1666). — Nadeln (aus Epichlorhydrin). F: 268° (P., W.), 262° (M.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Essigester (P., W.). — Gibt beim Erhitzen mit Wasser allein oder in Gegenwart von Piperidin oder Natriumhydroxyd auf 150—165° 2.6-Dibrom-phenol (P., W.). Liefert beim Erhitzen mit starker Kalilauge in Gegenwart von Kupfersulfat auf 150° Gallussäure (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 269544; *C.* **1914** I, 591; *Frdl.* **11**, 190; vgl. COMANDUCCI, MARCELLO, *G.* **33** I, 72); Gallussäure entsteht auch beim Erhitzen von 3.5-Dibrom-4-oxy-benzoesäure mit Bariumhydroxyd und Wasser im Kupferkessel auf 175° (BAYER & Co., D. R. P. 249939; *C.* **1912** II, 655; *Frdl.* **10**, 1330). Wird bei 1-stdg. Kochen mit Anilin zu ca. 96%, bei 1-stdg. Erhitzen mit Anilin auf 130° zu ca. 7% unter Abspaltung von CO_2 zersetzt (v. HEMMELMAYR, *M.* **34**, 373, 381).

3.5-Dibrom-4-methoxy-benzoesäure, 3.5-Dibrom-anissäure $C_8H_6O_3Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$ *(S. 179)*. *B.* Durch Methylierung von 3.5-Dibrom-4-oxy-benzoesäure (ZINCKE, *A.* **388**, 298). — Nadeln (aus Benzol). F: 213°.

3.5-Dibrom-4-acetoxy-benzoesäure $C_9H_6O_4Br_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$ *(S. 179)*. Schmilzt unscharf bei 187° (MOIR, *C.* **1913** II, 1666).

3.5-Dibrom-4-oxy-benzoesäuremethylester $C_8H_6O_3Br_2 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 179)*. F: 126° (POPE, WOOD, *Soc.* **101**, 1827).

3.5-Dibrom-4-oxy-benzoesäureäthylester $C_9H_8O_3Br_2 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 179)*. F: 108° (POPE, WOOD, *Soc.* **101**, 1827).

3-Jod-4-methoxy-benzoesäure, 3-Jod-anissäure $C_8H_7O_3I = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3I \cdot CO_2H$ *(S. 180)*. *B.* Neben 3-Jod-4-methoxy-acetophenon bei der Einw. von Alkalien auf 6-Methoxy-3-acetyl-phenyljodidchlorid (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 537) (WILLGERODT, BURKHARD, *A.* **389**, 294). — F: 234°.

3-Jod-4-äthoxy-benzoesäure $C_9H_9O_3I = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3I \cdot CO_2H$. *B.* Neben 3-Jod-4-äthoxy-acetophenon bei der Einw. von Alkalien auf 6-Äthoxy-3-acetyl-phenyljodidchlorid (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 537) (WILLGERODT, BURKHARD, *A.* **389**, 299). — Schuppen (durch Sublimation). F: 215°.

3.5-Dijod-4-oxy-benzoesäure $C_7H_4O_3I_2 = HO \cdot C_6H_2I_2 \cdot CO_2H$ *(S. 180)*. *B.* Durch Einw. von Jod auf 4-Oxy-benzoesäure in ammoniakalischer Lösung (DATTA, PROSAD, *Am. Soc.* **39**, 449). — Cholinsalz. *B.* Durch Umsetzung von Cholinchlorid mit 3.5-dijod-4-oxy-benzoesaurem Silber in absol. Alkohol (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 290523; *C.* **1916** I, 536; *Frdl.* **12**, 884). Krystalle (aus Äther + Alkohol). F: 203—204°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Äther.

2-Nitro-4-methoxy-benzoesäure, 2-Nitro-anissäure $C_8H_7O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 2-Nitro-4-methoxy-toluol mit Permanganat in siedendem Wasser (ULLMANN, DOOTSON, *B.* **51**, 20). Man diazotiert 6-Nitro-4-methoxy-3-amino-benzoesäure in alkoh. Lösung, erhitzt die Diazolösung auf dem Wasserbad und behandelt das Reaktionsprodukt in alkal. Lösung mit Dimethylsulfat (SIMONSEN, RAU, *Soc.* **111**, 236). — Nadeln (aus Wasser). F: 200° (korr.) (U., D.), 195—196° (S., R.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther und Benzol (U., D.).

3-Nitro-4-oxy-benzoesäure $C_7H_5O_5N = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$ *(S. 181)*. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von 4-Oxy-benzoesäure mit einer Lösung von Natriumnitrit in konz. Schwefelsäure bei 35—40° (BIEHRINGER, BORSUM, *B.* **48**, 1316). — F: 182° bis 183°.

3-Nitro-4-(carbäthoxy-oxy)-benzoesäure $C_{10}H_9O_7N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Nitro-4-oxy-benzoesäure und Chlorameisensäureäthylester in 1n-Natronlauge (FRANCIS, NIERENSTEIN, *A.* **382**, 198). — Nadeln (aus verd. Alkohol), Würfel (aus Benzol). F: 176—177° (DANIEL, N., *B.* **44**, 704), 177° (N., Priv.-Mitt.).

3-Nitro-4-(carbäthoxy-oxy)-benzoesäure-[4-carboxy-phenylester], Carbäthoxy-[3-nitro-4-oxy-benzoyl]-[4-oxy-benzoesäure] $C_{17}H_{13}O_9N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Schütteln einer Lösung von 4-Oxy-benzoesäure in 1n-Natronlauge mit einer Lösung von 3-Nitro-4-(carbäthoxy-oxy)-benzoylchlorid in Ligroin unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch (FRANCIS, NIERENSTEIN, *A.* **382**, 200). — Nadeln (aus verd.

Alkohol). Spaltet von 184° an CO_2 ab und schmilzt bei 194—196°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Benzol, Äther und Chloroform. — Gibt mit Benzoylchlorid und Kaliumcyanid-Lösung in der Kälte 4-Benzoyloxy-benzoesäure und ein Nitril, das beim Verseifen 3-Nitro-4-oxy-phenylglyoxylsäure liefert.

3-Nitro-4-(carbäthoxy-oxy)-benzoylchlorid $C_{10}H_8O_6NCl = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot COCl$. *B.* Aus 3-Nitro-4-(carbäthoxy-oxy)-benzoesäure und Phosphorpentachlorid (FRANCIS, NIERENSTEIN, *A.* **382**, 199). — Nadeln (aus Ligroin + Chloroform). F: 72°. Löslich in Ligroin, schwer löslich in Chloroform und Benzol.

3-Nitro-4-oxy-benzonitril, 2-Nitro-4-cyan-phenol $C_7H_4O_3N_2 = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$ *(S. 183)*. *B.* Durch Erhitzen von 4-Brom-3-nitro-benzonitril mit Natriumacetat und käuflichem (wasserhaltigem) Acetamid auf 200° (BORSCHE, *B.* **50**, 1354). — F: 144—145°. — Gibt mit p-Toluolsulfochlorid und Diäthylanilin auf dem Wasserbad p-Toluolsulfonsäure-[2-nitro-4-cyan-phenylester] und 4-Chlor-3-nitro-benzonitril (nachgewiesen durch Umwandlung in 2-Nitro-diphenylamin-carbonsäure-(4)-nitril beim Kochen mit Natriumacetat und Anilin in Alkohol) (B., *B.* **50**, 1344). — Natriumsalz. Dunkelgelbe Nadeln.

3.5-Dinitro-4-oxy-benzoesäure $C_7H_4O_7N_2 = HO \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2H$ *(S. 183)*. *B.* Beim Kochen von 3.4.5-Trinitro-benzoesäure mit Wasser (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **23** II, 468). Zur Bildung durch Nitrierung von 4-Oxy-benzoesäure mit Salpeterschwefelsäure (REVERDIN, *Bl.* [4] **3**, 592; *C.* **1908** II, 159; SALKOWSKI, *A.* **367**, 349) vgl. MORGENSTERN, *M.* **31**, 287. Neben 2.4-Dinitro-phenol beim Erwärmen von 4-Oxy-benzoesäure-sulfonsäure-(3) mit roter rauchender Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig auf 60° (BIEHRINGER, BORSUM, *B.* **48**, 1317, 1318). Beim Kochen von Scutellarein (Syst. No. 2568) mit verd. Salpetersäure (GOLDSCHMIEDT, ZERNER, *M.* **31**, 462). — Ist auch in reinem Zustand schwach gelblich (M., *M.* **31**, 286). F: 248,0—249,5° (M., *M.* **32**, 715), 245—246° (G., Z.), 243° bis 244° (B., B.). 100 g der Lösung in absol. Alkohol enthalten bei 29,6° 2,02 g; Beeinflussung der Löslichkeit in Alkohol durch Phenanthren, Fluoren und Reten: M., *M.* **32**, 718. Die Lösungen sind gelb (M.). Bildet Additionsverbindungen mit mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie mit Diphenylenoxyd und Chinolin (M., *M.* **31**, 288; **32**, 744). — Färbt Wolle gelb (G., Z.).

Verbindung mit Naphthalin $C_{10}H_8 + C_7H_4O_7N_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 214—217° (im zugeschmolzenen Röhrchen) (MORGENSTERN, *M.* **31**, 289). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol. — Verbindung mit Acenaphthen $C_{12}H_{10} + C_7H_4O_7N_2$. Orangerote Nadeln. F: 210—211° (Zers.) (M., *M.* **31**, 288). Leicht löslich in warmem, schwerer in kaltem Alkohol. — Verbindungen mit Fluoren: $C_{13}H_{10} + 2C_7H_4O_7N_2$. Hellgelbes Krystallpulver. F: 218—221° (im zugeschmolzenen Röhrchen) (M., *M.* **31**, 291). — $C_{13}H_{10} + C_7H_4O_7N_2$. Gelbliches Pulver. F: 210—214° (Zers.; im zugeschmolzenen Röhrchen) (M., *M.* **32**, 745). — Verbindungen mit Phenanthren: $C_{14}H_{10} + 2C_7H_4O_7N_2$. Rötlichgelbe Nadeln. F: 218—222° (M., *M.* **31**, 293). Wird beim Umkrystallisieren aus Alkohol teilweise zersetzt (M., *M.* **32**, 744). — $C_{14}H_{10} + C_7H_4O_7N_2$. Gelbe Nadeln. Beginnt bei 180° unter langsamer Zersetzung zu schmelzen (M., *M.* **32**, 744). Wird beim Umkrystallisieren aus Alkohol teilweise zersetzt. — Verbindungen mit Reten: $C_{18}H_{18} + 2C_7H_4O_7N_2$. Hellgelbe Blättchen. Zersetzt sich bei 229—231° (M., *M.* **31**, 292). Läßt sich nicht umkrystallisieren. — $C_{18}H_{18} + C_7H_4O_7N_2$. Gelbliche Schuppen. Zersetzt sich im zugeschmolzenen Röhrchen bei 220° (M., *M.* **32**, 745). Wird an der Luft gelb. — Verbindung mit Pyren $C_{16}H_{10} + C_7H_4O_7N_2$. Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 251—252° (Zers.) (M., *M.* **31**, 290).

$(NH_4)_2C_7H_2O_7N_2$. Existiert in einer gelben und in einer roten Form; bei Temperaturen bis 60° krystallisiert fast ausschließlich die gelbe, bei 80° die rote Form aus (MORGENSTERN, *M.* **31**, 287). — $BaC_7H_2O_7N_2$. Krystallisiert aus verd. Lösungen in gelben Nadeln, aus konz. Lösungen in tiefroten Prismen (GOLDSCHMIEDT, ZERNER, *M.* **31**, 463).

3.5-Dinitro-4-methoxy-benzoesäure, 3.5-Dinitro-anissäure $C_8H_6O_7N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2H$ *(S. 184)*. *B.* Beim Erhitzen von 3.4.5-Trinitro-benzoesäure mit absol. Methanol auf 110° (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **23** II, 468).

Derivate von Schwefel- und Selenanalogen der 4-Oxy-benzoesäure.

4-Methylmercapto-benzoesäure, Thioanissäure $C_8H_8O_2S = CH_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 4-Methylmercapto-benzaldehyd mit Permanganat (GATTERMANN, *A.* **393**, 226). Durch Verseifung von 4-Methylmercapto-benzonitril mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (ZINCKE, JÖRG, *B.* **43**, 3448). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 192° (Z., J.), 190° (G.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Eisessig und Äther, schwer in Wasser (Z., J.).

4-[4-Jod-phenylsulfon]-benzoesäure, 4′-Jod-diphenylsulfon-carbonsäure-(4) $C_{13}H_9O_4IS = C_6H_4I \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 4′-Jod-4-methyl-diphenylsulfon mit Chromsäure in Eisessig (WILLGERODT, PLOCKSTIES, *J. pr.* [2] **85**, 203). — Nadeln

(aus Eisessig). F: 293°. Sublimierbar. Unlöslich in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in heißem Nitrobenzol. — Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung in heißem Nitrobenzol entsteht das (nicht rein erhaltene) Jodidchlorid. — $NaC_{13}H_8O_4IS$. Nadeln. — $AgC_{13}H_8O_4IS$. Nadeln (aus Wasser).

Äthylester $C_{15}H_{13}O_4IS = C_6H_4I\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4'-Jod-diphenylsulfon-carbonsäure-(4) und alkoh. Schwefelsäure (WILLGERODT, PLOCKSTIES, *J. pr.* [2] **85**, 204). — Nadeln (aus Aceton). F: 140°. Löslich in Alkohol, Chloroform und Toluol.

4-[4-Jodoso-phenylsulfon]-benzoesäureäthylester, 4'-Jodoso-diphenylsulfon-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{15}H_{13}O_5IS = OI\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von 4'-Jod-diphenylsulfon-carbonsäure-(4)-äthylester in Chloroform und Behandeln des entstandenen salzsauren Salzes mit Sodalösung und etwas Natronlauge (WILLGERODT, PLOCKSTIES, *J. pr.* [2] **85**, 204, 205). — Blaßgelbes Pulver. Zersetzt sich bei 235°. — Salzsaures Salz $C_{15}H_{13}O_4Cl_2IS = Cl_2I\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. o. Gelbe krystallinische Masse. Zersetzt sich bei 110°.

4-Methylmercapto-benzonitril, Thioanissäurenitril $C_8H_7NS = CH_3\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus Methyl-[4-amino-phenyl]-sulfid nach SANDMEYER (ZINCKE, JÖRG, *B.* **43**, 3447). — Blättchen (aus verd. Methanol). F: 64°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Mit Wasserdampf flüchtig.

2.2'-Dinitro-4.4'-dicyan-diphenyldisulfid $C_{14}H_6O_4N_4S_2 = NC\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot S\cdot S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CN$. *B.* Aus 4-Brom-3-nitro-benzonitril und Kaliumäthylxanthogenat in heißem Alkohol (BORSCHE, STACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI, *B.* **49**, 2234). — Gelbes, hochschmelzendes Krystallpulver. Sehr wenig löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

4-Methoxy-dithiobenzoesäure, Dithioanissäure $C_8H_8OS_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CS\cdot SH$ *(S. 187)*. *B.* {Man behandelt Anisaldehyd .... (BLOCH, HÖHN, D. R. P. 214888; *C.* **1909** II, 1780}; H., B., *J. pr.* [2] **82**, 504). — Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in kaltem Alkohol, sehr leicht in kaltem Chloroform und Benzol und in warmem Aceton; die Lösungen sind karmoisinrot. — Reaktionen mit Metallsalz-Lösungen: H., B., *J. pr.* [2] **82**, 506. — Kaliumsalz. Blaß braunrote Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther; sehr wenig löslich in konz. Kalilauge. — Zinksalz. Orangerote Prismen (aus Xylol). Schwer löslich in siedendem Benzol, löslich in Alkohol, leicht löslich in siedendem Xylol mit orangegelber Farbe. — Quecksilbersalz. Braune Nadeln (aus Xylol). Sehr wenig löslich in heißem Alkohol, löslich in Benzol. — $Pb(C_8H_7OS_2)_2$. Orangegelbe Nadeln (aus Benzol). Sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in siedendem Benzol, leicht löslich in siedendem Xylol. — Wismutsalz. Gelbe Krystalle (aus Alkohol).

Methylester $C_9H_{10}OS_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CS\cdot S\cdot CH_3$ *(S. 187)*. *B* Aus Dithioanissäure und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (HÖHN, BLOCH, *J. pr.* [2] **82**, 508).

Äthylester $C_{10}H_{12}OS_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CS\cdot S\cdot C_2H_5$ *(S. 187)*. *B.* Durch Erhitzen von dithioanissaurem Silber mit Äthyljodid auf 105° im Einschlußrohr (HÖHN, BLOCH, *J. pr.* [2] **82**, 508). — Orangefarbene Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 25—26°.

Bis-[4-methoxy-thiobenzoyl]-disulfid, Bis-thioanisoyl-disulfid $C_{16}H_{14}O_2S_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CS\cdot S\cdot S\cdot CS\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 187)*. *B.* {Durch Oxydation .... (BLOCH, HÖHN, D. R. P. 214888; *C.* **1909** II, 1780}; H., B., *J. pr.* [2] **82**, 507).

4-Cyanseleno-benzoesäure, „p-Selencyanbenzoesäure" $C_8H_5O_2NSe = NC\cdot Se\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Umsetzung von diazotierter 4-Amino-benzoesäure mit Kaliumselenocyanat in essigsaurer Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 255982; *C.* **1913** I, 671; *Frdl.* **11**, 1123). — Krystalle (aus Sodalösung durch Essigsäure).

Diphenylselenid-dicarbonsäure-(4.4') $C_{14}H_{10}O_4Se = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot Se\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Neben Diphenyldiselenid-dicarbonsäure-(4.4') bei der Umsetzung von diazotierter 4-Amino-benzoesäure mit Kaliumhydroselenid oder Kaliumdiselenid in Wasser in Wasserstoff- oder CO_2-Atmosphäre; Trennung erfolgt durch fraktionierte Krystallisation aus Eisessig, in dem die Diphenylseleniddicarbonsäure leichter löslich ist (LESSER, WEISS, *B.* **46**, 2651). — Hellgelbes mikrokrystallinisches Pulver. F: 312—313° bezw. 315—316°.

Diphenyldiselenid-dicarbonsäure-(4.4') $C_{14}H_{10}O_4Se_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot Se\cdot Se\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Hellgelbes mikrokrystallinisches Pulver (aus Methanol). F: 314—315° (LESSER, WEISS, *B.* **46**, 2651).

2. Oxy-carbonsäuren $C_8H_8O_3$.

1. ***2-Oxy-phenylessigsäure*** $C_8H_8O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 187)*. *B.* Aus 2-Amino-phenylessigsäure durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Erwärmen der Diazolösung auf dem Wasserbad (MARSCHALK, *B.* **45**, 585; *J. pr.* [2] **88**, 236). Findet sich

im Harn von Kaninchen nach Verfütterung von 2-Oxy-phenylbrenztraubensäure (FLATOW, *H.* **64**, 378) und von α-Amino-β-[2-oxy-phenyl]-propionsäure (F., *H.* **64**, 376). Entsteht aus α-Amino-β-[2-oxy-phenyl]-propionsäure auch im menschlichen Organismus (BLUM, *Ar. Pth.* **59**, 295). — Nadeln (aus Chloroform). F: 147° (M.), 137° (F.).

2-Äthoxy-phenylessigsäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 188). B.* Durch Kochen von 2-Äthoxy-benzylcyanid mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (PSCHORR, ZEIDLER, *A.* **373**, 77). — Krystalle (aus Wasser). F: 103°.

N.N'-Bis-[2-oxy-phenacetyl]-äthylendiamin, Äthylen-bis-[2-oxy-phenylacetamid] $C_{18}H_{20}O_4N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Äthylendiamin auf das Lacton der 2-Oxy-phenylessigsäure in siedendem Alkohol (BISTRZYCKI, SCHMUTZ, *A.* **415**, 26). — Nadeln (aus Alkohol). F: 208°. Leicht löslich in verd. Alkalien, unlöslich in Säuren. — Das Bis-phenylurethan schmilzt bei 225°.

2-Äthoxy-phenylessigsäurenitril, 2-Äthoxy-benzylcyanid $C_{10}H_{11}ON = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus 2-Äthoxy-benzylchlorid und Kaliumcyanid in siedendem Aceton (PSCHORR, ZEIDLER, *A.* **373**, 76). — Erstickend riechendes Öl. Kp_{16}: 135—140°.

4.6-Dinitro-2-methoxy-phenylessigsäure $C_9H_8O_7N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Verseifen von 4.6-Dinitro-2-methoxy-phenylmalonsäurediäthylester mit verd. Schwefelsäure (BORSCHE, *B.* **50**, 1348). — Nadeln (aus Wasser). F: 174—175° (Zers.).

Methylester $C_{10}H_{10}O_7N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. F: 68—69° (BORSCHE, *B.* **50**, 1348).

2-Mercapto-phenylessigsäure $C_8H_8O_2S = HS \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Diazotieren von 2-Amino-phenylessigsäure, Umsetzen mit Kaliumäthylxanthogenat-Lösung und nachfolgendes Verseifen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (MARSCHALK, *B.* **45**, 1483; *J. pr.* [2] **88**, 237). Aus 2-Rhodan-phenylessigsäure durch Erhitzen mit Natriumsulfid und verd. Natronlauge (M., *B.* **45**, 1483; *J. pr.* [2] **88**, 238). Beim Erwärmen von 2-Oxo-2.3-dihydro-thionaphthen mit Natronlauge (M., *B.* **45**, 1484; *J. pr.* [2] **88**, 241). — Blättchen (aus Wasser oder aus Benzol + Ligroin). F: 96—97°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin und in kaltem Wasser. — Gibt beim Erhitzen für sich auf 260° bis 265° oder beim Kochen mit Acetanhydrid oder mit Phosphorpentoxyd in Benzol 2-Oxo-2.3-dihydro-thionaphthen (M., *B.* **45**, 1484; *J. pr.* [2] **88**, 239). Liefert mit Isatin-α-anil in siedendem Acetanhydrid [Thionaphthen-(3)]-[indol-(2)]-indigo (M., *B.* **45**, 1485; *J. pr.* [2] **88**, 245).

2-Rhodan-phenylessigsäure $C_9H_7O_2NS = NC \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Amino-phenylessigsäure durch Diazotieren und Umsetzen mit Kaliumkupferrhodanür-Lösung bei 70° (MARSCHALK, *B.* **45**, 1482; *J. pr.* [2] **88**, 236). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol oder aus Benzol + Ligroin). F: 105—106°.

2. ***3-Oxy-phenylessigsäure*** $C_8H_8O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 189). B.* Findet sich im Harn von Kaninchen nach Verfütterung von 3-Oxy-phenylbrenztraubensäure (FLATOW, *H.* **64**, 381) und von α-Amino-β-[3-oxy-phenyl]-propionsäure (F., *H.* **64**, 379). Entsteht aus α-Amino-β-[3-oxy-phenyl]-propionsäure auch im menschlichen Organismus (BLUM, *Ar. Pth.* **59**, 290). — F: 128,5° (F.).

3-Methoxy-phenylessigsäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Umsetzung von 3-Methoxy-benzylchlorid mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol und Verseifung des entstandenen 3-Methoxy-benzylcyanids mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (PSCHORR, *A.* **391**, 44). Man kocht das aus 3-Methoxy-benzaldehyd und Hippursäure durch Erhitzen mit Natriumacetat und Acetanhydrid erhältliche 2-Phenyl-4-[3-methoxy-benzal]-oxazolon-(5) (Syst. No. 4300) mit 10%iger Natronlauge und oxydiert die entstandene 3-Methoxy-phenylbrenztraubensäure mit 3%igem Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung (P.). — Blättchen (aus Wasser). F: 67°.

Äthylester $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{14}: 146—147° (PSCHORR, *A.* **391**, 45).

6-Brom-3-methoxy-phenylessigsäure $C_9H_9O_3Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 6-Brom-3-methoxy-phenylbrenztraubensäure mit 1,5%igem Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung (PSCHORR, *A.* **391**, 51). — Säulen (aus Wasser). F: 115°.

Äthylester $C_{11}H_{13}O_3Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{12}: 174° (PSCHORR, *A.* **391**, 51).

3. ***4-Oxy-phenylessigsäure*** $C_8H_8O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 190). V.* u. *B.* Findet sich in der Wurzel von Taraxacum officinale (POWER, BROWNING, *Soc.* **101**, 2414). Aus β-[4-Oxy-phenyl]-äthylalkohol in der überlebenden Kaninchenleber (GUGGENHEIM,

Löffler, *Bio. Z.* **72**, 332). Aus 4-Oxy-β-phenäthylamin im Organismus des Hundes (Ewins, Laidlaw, *C.* **1911** I, 30; G., Lö., *Bio. Z.* **72**, 330) und bei der Durchströmung überlebender Organe (Leber, Uterus) (E., Lai.; G., Lö., *Bio. Z.* **72**, 332); entsteht analog aus Methyl-[4-oxy-β-phenäthyl]-amin und aus Dimethyl-[4-oxy-β-phenäthyl]-amin (E., Lai.). Aus Gemmatein (Syst. No. 4863) beim Schmelzen mit Ätzkali und etwas Wasser bei 180° (Kotake, Naito, *H.* **90**, 256). — Beim Kochen von 4-Methoxy-mandelsäure mit konz. Jodwasserstoffsäure (Aloy, Rabaut, *Bl.* [4] **9**, 763). Durch Reduktion von 4-Oxy-phenylglyoxylsäure mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,27), mit Zinn und Salzsäure oder mit Zink und Salzsäure (A., R.). — F: 150° (korr.) (Koessler, Hanke, *J. biol. Chem.* **39**, 592), 148° (Ko., N.). — Wird nach Versuchen am Affen (Macacus rhesus) größtenteils unverändert im Harn ausgeschieden, zu einem geringen Teil in 4-Oxy-phenacetursäure umgewandelt (Sherwin, *J. biol. Chem.* **36**, 316; vgl. a. Wiszniewska, *C. r.* **161**, 610).

4-Methoxy-phenylessigsäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 190)*. *B.* Aus 4-Oxy-phenylessigsäure und Dimethylsulfat in siedender 10%iger Natronlauge (Dakin, *J. biol. Chem.* **8**, 22). Zur Bildung durch Spaltung von 2-Phenyl-4-[4-methoxy-benzal]-oxazolon-(5) mit Alkali und nachfolgende Oxydation mit Wasserstoffperoxyd (Mauthner, *A.* **370**, 374) vgl. Cain, Simonsen, Smith, *Soc.* **103**, 1036. Findet sich in geringer Menge im Harn von Katzen nach Verfütterung von dl-Tyrosin-methyläther (D., *J. biol. Chem.* **8**, 21). — Tafeln. F: 85—87° (C., Si., Sm.), 85—86° (D.). — $AgC_9H_9O_3$ (D.).

4-Methoxy-phenylessigsäureäthylester $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_7: 138—140° (Cain, Simonsen, Smith, *Soc.* **103**, 1036).

4-Methoxy-phenylessigsäurechlorid $C_9H_9O_2Cl = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Aus 4-Methoxy-phenylessigsäure und Phosphorpentachlorid (Cain, Simonsen, Smith, *Soc.* **103**, 1037). — Kp_{10}: 143°.

4-Oxy-phenacetamino-essigsäure, 4-Oxy-phenacetylglycin, 4-Oxy-phenacetursäure $C_{10}H_{11}O_4N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Wurde in geringen Mengen aus dem Harn eines Hundes (E. Salkowski, H. Salkowski, *H.* **7**, 174) und eines Affen (Macacus rhesus) (Sherwin, *J. biol. Chem.* **36**, 315) nach Verfütterung von 4-Oxy-phenylessigsäure isoliert. — Tafeln (aus Wasser). F: 153° (S., S.), 154,5—155° (Sh.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Äther (S., S.); löslich in Alkohol, Essigester und warmem Wasser, unlöslich in Äther, Benzol und kaltem Wasser (Sh.). — Gibt beim Kochen mit Salzsäure 4-Oxy-phenylessigsäure (S., S.; Sh.) und Glykokoll (S., S.). — Kupfersalz. Blaue Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (Sh.).

4-Oxy-phenylessigsäurenitril, 4-Oxy-benzylcyanid $C_8H_7ON = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CN$ *(S. 191)*. *B.* {Beim Behandeln .... von 4-Amino-phenylessigsäurenitril .... *B.* **33**, 171}; Koessler, Hanke, *J. biol. Chem.* **39**, 586). — F: 67—71°; Kp_{10}: 210° (K., H.). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol β-[4-Oxy-phenyl]-äthylamin (Barger, *Soc.* **95**, 1127; K., H.), 4-Oxy-phenylessigsäure und p-Kresol (K., H.).

4. ***a-Oxy-phenylessigsäure, Phenylglykolsäure, Mandelsäure*** $C_8H_8O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende a-Oxy-phenylessigsäure, l(+)-Mandelsäure*** (Rechtsmandelsäure, d-Mandelsäure) $C_8H_8O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ *(S. 192)*. Zur Bezeichnung l(+)-Mandelsäure vgl. Freudenberg, Brauns, Siegel, *B.* **56**, 196; Fr., Markert, *B.* **58**, 1753. — *B.* Aus dl-Mandelsäure durch Umsetzen mit l-α-Phenäthylamin, Umkrystallisieren des Salzes aus Wasser und Zerlegen mit Schwefelsäure (Smith, *J. pr.* [2] **84**, 743). Rechtsdrehende Mandelsäure-Präparate entstehen bei der Einw. von Silbercarbonat auf linksdrehende Phenylchloressigsäure in Wasser (McKenzie, Barrow, *Soc.* **99**, 1917) und bei der Einw. von Oxyden und Salzen des Silbers und des Quecksilbers auf linksdrehende Phenylbromessigsäure (McK., Walker, *Soc.* **107**, 1698). Zur Bildung von linksdrehendem Mandelsäurenitril bezw. rechtsdrehender Mandelsäure durch Spaltung von inakt. Mandelsäurenitril mit Emulsin (Feist, *Ar.* **247**, 229) vgl. Rosenthaler, *Bio. Z.* **26**, 7; *Ar.* **251**, 89; Krieble, *Am. Soc.* **37**, 2212. Schwach linksdrehende Mandelsäurenitrile, die bei der Hydrolyse schwach rechtsdrehende Mandelsäure-Präparate liefern, entstehen aus Benzaldehyd und Blausäure in Gegenwart von Chinidin in Chloroform (Bredig, Fiske, *Bio. Z.* **46**, 10), aus Benzaldehyd und Blausäure in Wasser unter dem Einfluß eines in den Blättern von Taraktogenos Blumei enthaltenen Enzyms (R., *Ar.* **251**, 70). Bei der Einw. von Emulsinpräparaten aus Kirschkernen und Quittensamen auf gewöhnliches (linksdrehendes) Amygdalin erhielt Rosenthaler (*Ar.* **251**, 85, 88) bei 24-stdg. Einw. linksdrehendes Mandelsäurenitril, bei 6-stdg. Einw. rechtsdrehendes Mandelsäurenitril. Krieble (*Am. Soc.* **34**, 734) erhielt bei der Einw. von käuflichem Emulsin auf d-Amygdalin [Gentiobiosido-l(+)-mandel-

säure]-nitril linksdrehendes Mandelsäurenitril. — F: 133° (DUNSTAN, THOLE, *Soc.* **97**, 1253; BÖESEKEN, VAN DER ENT, *R.* 37, 179). $[\alpha]_D$: +155,5° (in Wasser; c = 2) (D., TH.); $[\alpha]_D^{20}$: +156,2° (in Wasser; p = 3,2), +151,1° (in Alkohol; c = 1,5), +150,0° (in Alkohol; c = 0,76) (RIMBACH, HORSTERS, *Ph. Ch.* **88**, 273, 276). Ebullioskopisches Verhalten in Benzol: PFEIFFER, *B.* **47**, 1596. Dichte und Viscosität einer wäßr. Lösung: D., TH. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25° und ihre Steigerung durch Borsäure: Bö., v. D. E. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4{,}3\times10^{-4}$ (Bö., v. D. E.). — Racemisierung durch wäßr. Natronlauge bei 100°: ROTHE, *B.* **47**, 846.

$NaC_8H_7O_3$. Ist zwischen ca. 267° und 285° krystallinisch-flüssig (VORLÄNDER, *B.* **43**, 3128, 3133; vgl. V., HUTH, *Ph. Ch.* **75**, 643). — Kaliumsalz. Zersetzt sich beim Schmelzen (V., *B.* **43**, 3128). — l-α-Phenäthylaminsalz $C_8H_{11}N + C_8H_8O_3$. Schwer löslich in Wasser (SMITH, *J. pr.* [2] **84**, 744). — Cinchoninsalz $C_{19}H_{22}ON_2 + C_8H_8O_3$. Rhombisch (DUPARC, PEARCE, *C.* **1897** I, 456). F: 79—80° (MCKENZIE, *Soc.* **75**, 967). $[\alpha]_D^{20}$: +152,4° (in Alkohol + Chloroform; c = 2,4) (RIMBACH, *B.* **32**, 2390). 100 g Wasser lösen bei 4° 0,81, bei 21,6° 1,08, bei 42,4° 2,11 g (R.), bei 18—20° 1,3 g (MCK.). — Cinchonidinsalz. Nadeln. F: 185—186° (Zers.); 100 g Wasser lösen bei 18—20° 0,9 g, 100 g Alkohol bei 19° 5,4 g (MCK.). — Chininsalz. Nadeln. Zersetzt sich von 180° an; 100 g Wasser lösen bei 18—20° 1,8 g, 100 g Alkohol bei 20° 8,3 g (MCK.). — Chinidinsalz. Nadeln. F: 110°; 100 g Wasser lösen bei 18—20° 1,15 g (MCK.). — Brucinsalz. Prismen. F: 135—136°; 100 g Wasser lösen bei 18—20° 9,4 g (MCK.). — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_8H_8O_3$. Monoklin (TÄUBER, *Z. Kr.* **38**, 81). F: 115—116°; 100 g Wasser lösen bei 18—20° 2,4 g (MCK.).

Rechtsdrehende α-Methoxy-phenylessigsäure, Methyläther-l(+)-mandelsäure $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in optisch unreiner Form aus dem Silbersalz der linksdrehenden Phenylchloressigsäure beim Kochen mit Methanol (MCKENZIE, WALKER, *Soc.* **107**, 1700) und aus dem Silbersalz der linksdrehenden Phenylbromessigsäure bei der Einw. von Natriummethylatlösung bei 25° (MCK., W., *Soc.* **107**, 1701). — $[\alpha]_D$: +54° (in Alkohol).

Glucosido-l(+)-mandelsäure, Sambunigrinsäure $C_{14}H_{18}O_8 = C_6H_5\cdot CH(CO_2H)\cdot O\cdot C_6H_{11}O_5$ s. Syst. No. 2451.

Gentiobiosido-l(+)-mandelsäure, d-Amygdalinsäure $C_{20}H_{28}O_{13} = C_6H_5\cdot CH(CO_2H)\cdot O\cdot C_{12}H_{21}O_{10}$ s. Syst. No. 2451.

Linksdrehendes α-Oxy-phenylessigsäurenitril, [l(+)-Mandelsäure]-nitril, linksdrehendes Benzaldehydcyanhydrin $C_8H_7ON = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CN$ *(S. 193)*. *B.* s. S. 83 im Artikel l(+)-Mandelsäure.

[Glucosido-l(+)-mandelsäure]-nitril, Sambunigrin $C_{14}H_{17}O_6N = C_6H_5\cdot CH(CN)\cdot O\cdot C_6H_{11}O_5$ s. Syst. No. 2451.

[Gentiobiosido-l(+)-mandelsäure]-nitril, d-Amygdalin $C_{20}H_{27}O_{11}N = C_6H_5\cdot CH(CN)\cdot O\cdot C_{12}H_{21}O_{10}$ s. Syst. No. 2451.

b) ***Linksdrehende α-Oxy-phenylessigsäure, d(—)-Mandelsäure*** (Linksmandelsäure, l-Mandelsäure) $C_8H_8O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ *(S. 194)*. Zur Bezeichnung d(—)-Mandelsäure vgl. FREUDENBERG, BRAUNS, SIEGEL, *B.* **56**, 196; FR., MARKERT, *B.* **58**, 1753. — *B.* Aus dl-Mandelsäure durch Umsetzung des Silbersalzes mit Acetobromglucose und Verseifung des entstandenen [β-Tetraacetyl-d-glucosido]-d(—)-mandelsäure-[β-tetraacetyl-d-glucoseesters] (Syst. No. 2451) mit verd. Salzsäure (KARRER, NÄGELI, WEIDMANN, *Helv.* **2**, 434). d(—)-Mandelsäure bleibt bei der Umsetzung von dl-Mandelsäure mit l-α-Phenäthylamin in der Mutterlauge und kann durch Überführung in das d-α-Phenäthylaminsalz optisch rein erhalten werden (SMITH, *J. pr.* [2] **84**, 744). Schwach linksdrehende Mandelsäure entsteht bei der Einw. von wäßr. Ammoniak auf linksdrehende Phenylbromessigsäure (MCKENZIE, WALKER, *Soc.* **107**, 1698). Rechtsdrehende Mandelsäurenitrile, die bei der Hydrolyse linksdrehende Mandelsäure liefern, entstehen aus Benzaldehyd und wasserfreier Blausäure in Gegenwart von Chinin in Chloroform (BREDIG, FISKE, *Bio. Z.* **46**, 10), aus Benzaldehyd und Blausäure in Wasser unter der Einw. von Emulsin aus Kirschkernen (ROSENTHALER, *Ar.* **251**, 88) oder von Emulsin aus Blättern von Prunus serotina und Pfirsichblättern (KRIEBLE, *Am. Soc.* **35**, 1645; **37**, 2209). Zur Bildung von rechtsdrehendem Mandelsäurenitril bei der Spaltung von gewöhnlichem (linksdrehendem) Amygdalin durch Emulsin vgl. K., *Am. Soc.* **34**, 732; R., *Ar.* **251**, 88. Rechtsdrehendes Mandelsäurenitril entsteht auch bei der Einw. von Emulsin auf Prulaurasin (Glucosid des inakt. Mandelsäurenitrils) (R., *Ar.* **248**, 535). d(—)-Mandelsäure entsteht aus Phenylglyoxal: bei der Einw. von gärender Hefe (neben Benzoylcarbinol, Phenylglyoxylsäure und anderen Verbindungen) (DAKIN, *J. biol. Chem.* **18**, 91), im Organismus des Kaninchens (neben dl-Mandelsäure und Hippursäure) (DA., DUDLEY, *J. biol. Chem.* **14**, 156), in der künstlich durchbluteten Hunde-

leber (neben Phenylglyoxylsäure) (DA., DU., *J. biol. Chem.* **15**, 141; **18**, 47), sowie (neben dl-Mandelsäure) durch Einw. von tierischen Gewebsextrakten (DA., DU., *J. biol. Chem.* **14**, 157, 423; DU., *Biochem. J.* **9**, 255). Aus Phenylglyoxylsäure durch Einw. von gärender Hefe (NEUBAUER, FROMHERZ, *H.* **70**, 336), durch Einw. von Milch (infolge Bakterientätigkeit) (R., *C.* **1910 II**, 1671) und bei der Durchströmung der überlebenden Hundeleber (N., FISCHER, *H.* **67**, 237; vgl. DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **18**, 47). Aus α-Amino-phenylessigsäure bei der Einw. von gärender Hefe (N., FR., *H.* **70**, 334) und bei der Einw. von Oidium lactis (HORSTERS, *Bio. Z.* **59**, 446). — F: 133° (DUNSTAN, THOLE, *Soc.* **97**, 1253). $[\alpha]_D^{20}$: —149,7° (in Alkohol; c = 0,43) (HORSTERS, *Bio. Z.* **59**, 448); $[\alpha]_D$: —154,95° (in Alkohol; p = 2) (D., TH.), —154,4° (in Wasser; c = 2,3) (MC KENZIE, WREN, *Soc.* **115**, 609). Ebullioskopisches Verhalten in Aceton und in Benzol: PFEIFFER, *B.* **47**, 1596. Dichte und Viscosität von Lösungen in Wasser, Isoamylacetat und Pyridin: D., TH. Einfluß von d(—)-Mandelsäure auf die Oberflächenspannung von Wasser: BERCZELLER, *Bio. Z.* **82**, 3. — d(—)-Mandelsäure wird durch wäßr. Kalilauge sehr langsam, durch alkoh. Kalilauge etwas schneller racemisiert (MC KENZIE, WREN, *Soc.* **115**, 609). Racemisierung durch wäßr. Natronlauge bei 100°: ROTHE, *B.* **47**, 846. d(—)-Mandelsäure liefert bei der Einw. von Thionylchlorid teilweise racemisierte l-Phenylchloressigsäure (MC KENZIE, BARROW, *Soc.* **99**, 1916).

$NaC_8H_7O_3$. Ist zwischen ca. 266° und 290° krystallinisch-flüssig (VORLÄNDER, *B.* **43**, 3128, 3133; vgl. V., HUTH, *Ph. Ch.* **75**, 643). — Kaliumsalz. Zersetzt sich beim Schmelzen (V., *B.* **43**, 3128). — Cinchoninsalz. Rhombisch (TÄUBER, *Z. Kr.* **33**, 80). F: 165° (Zers.) (MC KENZIE, *Soc.* **75**, 967). $[\alpha]_D^{15}$: +92,1° (in Alkohol + Chloroform; c = 2,3) (RIMBACH, *B.* **32**, 2390). 100 g Wasser lösen bei 2,8° 1,87, bei 21,6° 2,05, bei 42,4° 2,63 g (R.), bei 18° bis 20° 2,5 g (MC K.). — Cinchonidinsalz. Nadeln. F: 189—190° (Zers.); bei 18—20° lösen 100 g Wasser 1,2 g, 100 g Alkohol 8,6 g (MC K.). — Chininsalz. Nadeln. Zersetzt sich von 202° an (MC K.). Bei 18—20° lösen 100 g Wasser 0,46 g, 100 g Alkohol 1,8 g. — Chinidinsalz. Prismen. F: 100—101° (MC K.). 100 g Wasser lösen bei 18—20° 0,5 g. — Brucinsalz. Nadeln. F: 97—98° (MC K.). 100 g Wasser lösen bei 18—20° 10 g. — Strychninsalz. Monoklin (TÄUBER, *Z. Kr.* **33**, 81). F: 184—185°; 100 g Wasser lösen bei 18—20° 5,4 g (MC K.).

Linksdrehende α-Methoxy-phenylessigsäure, Methyläther-d(—)-mandelsäure $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 195)*. *B.* Durch Umsetzung von d(—)-Mandelsäuremethylester mit Methyljodid und Silberoxyd und nachfolgende Verseifung (MC KENZIE, WREN, *Soc.* **97**, 484). Entsteht in optisch unreiner Form bei der Einw. von Natriummethylat-Lösung auf linksdrehende Phenylchloressigsäure und auf linksdrehende Phenylbromessigsäure (MC K., WALKER, *Soc.* **107**, 1700). — $[\alpha]_D^{17}$: —150,1° (in Alkohol; c = 3,6) (MC K., WREN).

Glucosido-d(—)-mandelsäure, Prunasinsäure $C_{14}H_{18}O_8 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot C_6H_{11}O_5)\cdot CO_2H$ s. Syst. No. 2451.

Linksdrehende α-Acetoxy-phenylessigsäure, Acetyl-d(—)-mandelsäure $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 195)*. Kryoskopisches Verhalten in Benzol: PFEIFFER, *B.* **47**, 1596.

Linksdrehender α-Oxy-phenylessigsäuremethylester, d(—)-Mandelsäuremethylester $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 195)*. Gibt bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge neben d(—)-Mandelsäure etwas dl-Mandelsäure; bei der Verseifung mit wäßr. Kalilauge findet keine Racemisierung statt (MC KENZIE, WREN, *Soc.* **115**, 611). Gibt mit Thionylchlorid den Methylester der linksdrehenden Phenylchloressigsäure (MC K., BARROW, *Soc.* **99**, 1917). Liefert mit Methylmagnesiumjodid linksdrehendes α.α-Dimethyl-α'-phenyläthylenglykol, mit Phenylmagnesiumbromid rechtsdrehendes Triphenyläthylenglykol (MC K., W., *Soc.* **97**, 480, 481).

Linksdrehender α-Methoxy-phenylessigsäuremethylester, Methyläther-d(—)-mandelsäure-methylester $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Verestern von Methyläther-d(—)-mandelsäure mit methylalkoholischer Schwefelsäure (MC KENZIE, WREN, *Soc.* **97**, 484). — Kp_8: 117,5—118°. $[\alpha]_D^{18,4}$: —101,7° (in CS_2; c = 2,9); $[\alpha]_D^{19}$: —96,3° (in Aceton; c = 2,7); $[\alpha]_D^{9}$: —99,2° (in Benzol; c = 2,1). — Liefert mit Phenylmagnesiumbromid rechtsdrehendes α-Oxy-β-methoxy-α.α.β-triphenyl-äthan.

Linksdrehender α-Oxy-phenylessigsäureäthylester, d(—)-Mandelsäure-äthylester $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 196)*. Viscosität: THOLE, *Soc.* **103**, 26. $[\alpha]_D^{16}$: —200,2° (in CS_2; c = 2) (MC KENZIE, WREN, *Soc.* **115**, 610). — Bei der Verseifung mit Alkali entsteht teilweise racemisierte Mandelsäure; die Racemisierung ist bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge stärker als bei der Verseifung mit wäßr. Kalilauge (MC K., W., *Soc.* **115**, 611, 612). Gibt bei der Einw. von Thionylchlorid den Äthylester der linksdrehenden Phenylchloressigsäure (MC K., BARROW, *Soc.* **99**, 1918).

Linksdrehender α-Oxy-phenylessigsäurepropylester, d(—)-Mandelsäurepropylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ *(S. 196)*. Bei der Verseifung mit wäßr. Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt keine merkliche Racemisierung (Mc Kenzie, Wren, *Soc.* **115**, 611).

l-Menthylester der linksdrehenden α-Oxy-phenylessigsäure, [d(—)-Mandelsäure]-l-menthylester $C_{18}H_{26}O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$ *(S. 196)*. Viscosität bei 85° (0,0632 g/cm sec) und Viscosität einer Lösung in Isoamylacetat bei 25°: Thole, *Soc.* **103**, 26.

Linksdrehendes α-Oxy-phenylessigsäureamid, d(—)-Mandelsäureamid $C_8H_9O_2N = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 197)*. *B.* Durch Einw. von Emulsin auf das β-d-Glucosid des d(—)-Mandelsäureamids (E. Fischer, Bergmann, *B.* **50**, 1054). — F: 123—124° (korr.).

Linksdrehendes α-Oxy-phenylessigsäure-äthylamid, d(—)-Mandelsäure-äthylamid $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus d(—)-Mandelsäuremethylester und Äthylamin in Alkohol (Mc Kenzie, Martin, Rule, *Soc.* **105**, 1586). — Tafeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 65,5—66,5°. $[\alpha]_D^{18}$: —34,4° (in Alkohol; c = 3,7).

Linksdrehendes α-Methoxy-phenylessigsäureamid, Methyläther-d(—)-mandelsäure-amid $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Umsetzung von Methyläther-d(—)-mandelsäuremethylester mit alkoh. Ammoniak unter Druck (Mc Kenzie, Martin, Rule, *Soc.* **105**, 1587). — Tafeln (aus Petroläther). F: 108—109°. $[\alpha]_D^{18}$: —103,6° (in Aceton; c = 3,5). — Liefert mit Phenylmagnesiumbromid [l-Benzoin]-methyläther.

Rechtsdrehendes α-Oxy-phenylessigsäurenitril, [d(—)-Mandelsäure]-nitril, rechtsdrehendes Benzaldehydcyanhydrin $C_8H_7ON = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CN$ *(S. 197)*. *B.* s. S. 84 im Artikel d(—)-Mandelsäure[1]). — Zur teilweisen Spaltung in Benzaldehyd und Blausäure durch Emulsin (Feist, *Ar.* **246**, 208, 509) vgl. Rosenthaler, *Bio. Z.* **28**, 408; *Ar.* **248**, 534.

[Glucosido-d(—)-mandelsäure]-nitril, Amygdonitrilglucosid $C_{14}H_{17}O_6N = C_6H_5\cdot CH(CN)\cdot O\cdot C_6H_{11}O_5$ s. Syst. No. 2451.

[Gentiobiosido-d(—)-mandelsäure]-nitril, Amygdalin $C_{20}H_{27}O_{11}N = C_6H_5\cdot CH(CN)\cdot O\cdot C_{12}H_{21}O_{10}$ s. Syst. No. 2451.

c) ***Inaktive α-Oxy-phenylessigsäure, inakt. Mandelsäure, dl-Mandelsäure*** $C_8H_8O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ *(S. 197)*. *B.* Neben geringen Mengen Benzoesäure und Benzoylameisensäure bei der Oxydation von β-Phenyl-propionsäure mit der 2 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat in verd. Kalilauge auf dem Wasserbad (Przewalski, Ж. **49**, 568; *C.* **1923** III, 664). dl-Mandelsäurenitril entsteht beim Schütteln von Benzaldehyd in Äther mit einer wäßr. Lösung von Kaliumcyanid und Ammoniumchlorid (Albert, *B.* **49**, 1384). Vgl. a. Bildung von l(+)-Mandelsäure (S. 83) und von d(—)-Mandelsäure (S. 84). — *Darst.* durch Umsetzung von Benzaldehyd-Natriumbisulfit mit Natriumcyanid und Verseifung des entstandenen Mandelsäurenitrils mit konz. Salzsäure: Organic Syntheses Coll. Vol. 1 [New York 1932], S. 329. — F: 120,5° (korr.) (E. Fischer, H. O. L. Fischer, *B.* **46**, 2661), 118,5° (Dunstan, Thole, *Soc.* **97**, 1253). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: Ley, v. Engelhardt, *Ph. Ch.* **74**, 57; Purvis, *Soc.* **107**, 971. Die gesättigte wäßrige Lösung ist bei 25° 1,191-n (Knox, Richards, *Soc.* **115**, 516). Löslichkeit in wäßr. Salzsäure, Schwefelsäure, Ameisensäure und Essigsäure von verschiedener Konzentration bei 25°: K., R. 100 g 95%ige Ameisensäure lösen bei 19° 67 g Mandelsäure (Aschan, *Ch. Z.* **37**, 1117). Thermische Analyse des Systems mit Dimethylpyron: Kendall, *Am. Soc.* **36**, 1235. Ebullioskopisches Verhalten in Wasser: Peddle, Turner, *Soc.* **99**, 690; in Aceton: Pfeiffer, *B.* **47**, 1596; in Benzol: Pe., T.; Pf. Dichte und Viscosität von Lösungen in Wasser, Isoamylacetat und Pyridin: Dunstan, Thole, *Soc.* **97**, 1253. Dichte und Refraktion von Gemischen mit MoO_3 und Wasser: Rimbach, Wintgen, *Ph. Ch.* **74**, 248. Einfluß von dl-Mandelsäure auf die Oberflächenspannung von Wasser: Berczeller, *Bio. Z.* **82**, 3. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: Böeseken, van der Ent, *R.* **37**, 180; bei 0—35°: White, Jones, *Am.* **44**, 169; bei 35—65°: Smith, Jones, *Am.* **50**, 37; in absol. Alkohol bei 15°, 25° und 35°: Lloyd, Wiesel, Jones, *Am. Soc.* **38**, 127. Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit wäßriger Borsäure-Lösungen durch dl-Mandelsäure: Böe., Hansen, Bertram, *R.* **35**, 319; Böe., Kalshoven, *R.* **37**, 141; Böe., v. d. E. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4{,}29\times10^{-4}$ (Wh., J., *Am.* **44**, 197), $4{,}3\times10^{-4}$ (Böe., v. d. E.). Geschwindigkeit der Verseifung von Methylacetat durch Gemische aus dl-Mandelsäure, MoO_3 und Wasser: Wintgen, *Z. anorg. Ch.* **74**, 287.

[1]) Über Darstellung von reinem [d(—)-Mandelsäure]-nitril vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] Smith, *B.* **64**, 432.

dl-Mandelsäure läßt sich mit Hilfe der opt.-akt. α-Phenäthylamine in ihre Komponenten spalten (SMITH, *J. pr.* [2] **84**, 743). Bei der Umsetzung von dl-mandelsaurem Silber mit Acetobromglucose in Toluol entsteht [β-Tetraacetyl-d-glucosido]-d(—)-mandelsäure-[β-tetraacetyl-d-glucoseester], der bei der Verseifung mit verd. Salzsäure d(—)-Mandelsäure liefert (KARRER, NÄGELI, WEIDMANN, *Helv.* **2**, 434).

Mandelsäure gibt bei der Einw. von Sauerstoff in Gegenwart von Wasser im Sonnenlicht Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Benzoesäure und geringe Mengen Salicylsäure (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **46**, 1559; *R. A. L.* [5] **22** I, 540). Wird durch Ferrisalze im Sonnenlicht zu Benzaldehyd und CO_2 oxydiert (BENRATH, *A.* **382**, 226; *J. pr.* [2] **86**, 342). Gibt mit Manganioxydhydrat in wäßr. Suspension eine braune Färbung; beim Erwärmen entsteht Benzaldehyd (BÖESEKEN, VERKADE, *C.* **1917** I, 849). Bei der Oxydation von mandelsaurem Kalium mit Kaliumpermanganat erhält man Phenylglyoxylsäure (R. MEYER, BAUR, *B.* **13**, 1500; DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **15**, 139 Anm. 11; ACREE, *Am.* **50**, 391; DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 275) und geringere Mengen Benzoesäure (A.; DAR.). Mandelsäure wird durch Bromwasser im Licht zu Benzoesäure, Phenylglyoxylsäure und geringeren Mengen Benzaldehyd oxydiert; im Dunkeln erhält man etwas mehr Benzaldehyd, weniger Phenylglyoxylsäure und nur geringe Menge Benzoesäure (CIUSA, PIERGALLINI, *R. A. L.* [5] **23** I, 823; *G.* **45** I, 61). Beim Erhitzen von Mandelsäure mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure auf ca. 92° entsteht ein amorphes Anhydrisierungsprodukt, das mit konz. Ammoniak Mandelsäureamid liefert (STUTZ, *B.* **44**, 3486). Beim Erhitzen von Mandelsäure mit 2 Tln. Thionylchlorid bis zum Aufhören der Chlorwasserstoff-Entwicklung und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser entstehen Benzalchlorid und Phenylchloressigsäure (MC KENZIE, BARROW, *Soc.* **99**, 1916). Einw. von Thionylchlorid auf mandelsaures Silber: DENHAM, WOODHOUSE, *Soc.* **103**, 1869. Mandelsäure gibt beim Erhitzen mit β-Imino-β-phenyl-propionsäurenitril in Alkohol auf 150° 2.5-Diphenyl-3-cyan-pyrrolon-(4) (Syst. No. 3344), mit β-Imino-β-p-tolyl-propionsäurenitril 4-Phenyl-2-p-tolyl-3-cyan-pyrrolon-(5) (Syst. No. 3366) (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 48). Gibt mit 4-Nitro-phenylhydrazin bei mehrtägigem Aufbewahren in wäßr. Lösung bei 39° Phenylglyoxal-bis-[4-nitro-phenylhydrazon] und Phenylglyoxylsäure-[4-nitro-phenylhydrazon] (DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **15**, 138). Umsetzung des Silbersalzes mit Acetobromglucose s. o. — Mandelsäure wird durch Spinatbrei in Gegenwart von Sauerstoff in ein in Äther unlösliches Produkt umgewandelt, das durch Hydrolyse mit verd. Schwefelsäure wieder in Mandelsäure übergeführt werden kann (CIAMICIAN, RAVENNA, *R. A. L.* [5] **27** II, 295; *A. ch.* [9] **12**, 9). Physiologische Wirkung: HAROLD, NIERENSTEIN, ROAF, *C.* **1911** I, 580.

$NH_4C_8H_7O_3$. Sehr hygroskopische Nadeln (aus Alkohol) (MCMASTER, *Am. Soc.* **36**, 1924). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Aceton. — $NaC_8H_7O_3$. Ist zwischen ca. 272° und 282° krystallinisch-flüssig (VORLÄNDER, *B.* **43**, 3128, 3133; vgl. V., HUTH, *Ph. Ch.* **75**, 642). — Kaliumsalz. Gibt eine krystallinisch-flüssige Schmelze (V., *B.* **43**, 3128). Lösungsvermögen der wäßr. Lösung für verschiedene organische Substanzen: NEUBERG, *Bio. Z.* **76**, 163. — $Bi(C_8H_7O_3)_3$. Schmilzt unter Zersetzung bei 210—215° (VANINO, MUSSGNUG, *Ar.* **257**, 268). Fast unlöslich in Wasser, Äther, Aceton und heißem Alkohol.

Funktionelle Derivate der inaktiven Mandelsäure.

Inakt. α-Methoxy-phenylessigsäure, Methyläther-dl-mandelsäure $C_9H_{10}O_3$ = $C_6H_5\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 200)*. *B.* Beim Kochen von Phenylchloressigsäure mit Natriummethylat in Methanol, neben einer Substanz vom Schmelzpunkt 91° (HESS, DORNER, *B.* **50**, 390). {Durch Kochen von Phenylchloressigsäuremethylester .... (R. MEYER, BONER, *A.* **220**, 44}; vgl. MCKENZIE, WREN, *Soc.* **97**, 483; MCK., BARROW, *Soc.* **99**, 1918; H., D.). — F: 70—71° (H., D.).

Inakt. α-Äthoxy-phenylessigsäure, Äthyläther-dl-mandelsäure $C_{10}H_{12}O_3$ = $C_6H_5\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$ *(S. 201)*. *B.* {Durch Kochen von Phenylchloressigsäureäthylester ... (FINDLAY, TURNER, *Soc.* **87**, 755}; vgl. HESS, DORNER, *B.* **50**, 393). — Kp_{17-18}: 172—173°.

Gentiobiosido-dl-mandelsäure, „dl-Amygdalinsäure" $C_{20}H_{28}O_{13}$ = $C_6H_5\cdot CH(O\cdot C_{12}H_{21}O_{10})\cdot CO_2H$ s. Syst. No. 2451.

Inakt. α-Acetoxy-phenylessigsäure, Acetyl-dl-mandelsäure $C_{10}H_{10}O_4$ = $C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 202)*. *B.* Aus den Diacetaten der beiden α.δ-Dioxy-α.δ-diphenylbutine (Ergw. Bd. VI, S. 506) bei der Oxydation mit Permanganat bei 0° (DUPONT, *C. r.* **150**, 1525; *A. ch.* [8] **30**, 534). Zur Bildung aus dl-Mandelsäure und Acetylchlorid (ANSCHÜTZ, BÖCKER, *A.* **368**, 57) vgl. Organic Syntheses Coll. Vol. 1 [New York 1932], S. 12. — Krystalle (aus Benzol). F: 79—80° (Org. Synth.). Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser); wird im Vakuum oder beim Erwärmen wasserfrei; schmilzt wasserhaltig bei 38—39°, wasserfrei bei 74—75° (D.).

Inakt. α-Isovaleryloxy-phenylessigsäure, Isovaleryl-dl-mandelsäure $C_{13}H_{16}O_4$ = $C_6H_5\cdot CH(CO_2H)\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dl-Mandelsäure und Isovalerylchlorid in Benzol auf dem Wasserbad (VOSWINCKEL, D. R. P. 294877; *C.* **1917** II, 144; *Frdl.* **13**, 813). — Krystalle (aus Ligroin). F: 71°. — $Ca(C_{13}H_{15}O_4)_2$. Körnige Masse. Löslich in Wasser.

Inakt. α-(Carbomethoxy-oxy)-phenylessigsäure, Carbomethoxy-dl-mandelsäure $C_{10}H_{10}O_5 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Mandelsäure und Chlorameisensäuremethylester in Gegenwart von Dimethylanilin in Chloroform bei —15° (E. FISCHER, H. O. L. FISCHER, *B.* **46**, 2660). — Krystallinisch (aus Essigester + Ligroin). F: 118—119° (korr.); zersetzt sich gegen 140° unter Gasentwicklung. Schwer löslich in Wasser und Petroläther, leicht in Alkohol, Äther, Aceton und warmem Essigester.

Inakt. α - Carbaminyloxy - phenylessigsäure, Carbaminyl - dl - mandelsäure $C_9H_9O_4N = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von 2n-Natronlauge auf Acetylcarbaminyl-dl-mandelsäure bei 23° (E. FISCHER, H. O. L. FISCHER, *B.* **46**, 2663). — Krystalle (aus Wasser). F: 172—173° (korr.; Zers.). Löslich in ca. 15 Tln. siedendem Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol und Aceton, schwer in Äther.

Inakt. α-Acetylcarbaminyloxy-phenylessigsäure, Acetylcarbaminyl-dl-mandelsäure $C_{11}H_{11}O_5N = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Mandelsäure und Acetylisocyanat in Äther (E. FISCHER, H. O. L. FISCHER, *B.* **46**, 2663). — Nadeln (aus Wasser). F: 168—169° (Zers.). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aceton, schwerer in Äther. — Gibt bei der Einw. von 2n-Natronlauge bei 23° Carbaminyl-dl-mandelsäure.

Inakt. α-Methoxy-phenylessigsäuremethylester, Methyläther-dl-mandelsäuremethylester $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 202)*. *B.* Durch Verestern von Methyläther-dl-mandelsäure mit methylalkoholischer Schwefelsäure (MCKENZIE, WREN, *Soc.* **97**, 483). Aus dl-Phenylchloressigsäurechlorid durch Einw. von Natriummethylat in Äther + Methanol (STAUDINGER, KUPFER, *B.* **44**, 1639). — Kp_8: 118—119° (McK., W.); Kp_{10}: 121—122° (WILLSTÄTTER, MEMMEN, *H.* **138**, 253). — Gibt mit Phenylmagnesiumbromid α-Oxy-β-methoxy-α.α.β-triphenyl-äthan (McK., W.).

Inakt. α - Äthoxy - phenylessigsäuremethylester, Äthyläther - dl - mandelsäuremethylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Verestern von Äthyläther-dl-mandelsäure mit methylalkoholischer Salzsäure (HESS, DORNER, *B.* **50**, 394). — Kp_{14-15}: 127—129°.

Inakt. α - (Carbomethoxy - oxy) - phenylessigsäuremethylester, Carbomethoxy-dl-mandelsäuremethylester $C_{11}H_{12}O_5 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO_2\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Carbomethoxy-dl-mandelsäurechlorid und Methanol (E. FISCHER, H. O. L. FISCHER, *B.* **46**, 2662). — Prismen (aus Essigester + Ligroin). F: 51—52°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln. — Wird in verd. Aceton durch 1 Mol Natronlauge zu Carbomethoxy-dl-mandelsäure, durch 2,5 Mol Natronlauge zu dl-Mandelsäure verseift.

Inakt. α-Oxy-phenylessigsäureäthylester, dl-Mandelsäureäthylester $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 202)*. Kp_{15}: 141° (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 298). Viscosität: THOLE, *Soc.* **103**, 26. — Liefert bei der Einw. von Thionylchlorid in Gegenwart von Pyridin oder Dimethylanilin Phenylchloressigsäureäthylester (DARZENS, *C. r.* **152**, 1603). Gibt mit Guanidin in Alkohol 2-Amino-5-phenyl-oxazolidon-(4) (Syst. No. 4298) (TRAUBE, ASCHER, *B.* **46**, 2082). Gibt mit Acetobromglucose und Silberoxyd ein Gemisch der beiden diastereoisomeren Tetraacetylglucosido-mandelsäureäthylester, aus dem man durch Behandlung mit methylalkoholischem Ammoniak Glucosido-d(—)-mandelsäureamid und Glucosido-l(+)-mandelsäureamid erhält (E. FISCHER, BERGMANN, *B.* **50**, 1052).

Inakt. α - Methoxy - phenylessigsäureäthylester, Methyläther - dl - mandelsäureäthylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 202)*. Kp_{23}: 148—152° (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 256756; *C.* **1913** I, 974; *Frdl.* **11**, 952).

Inakt. α-Äthoxy-phenylessigsäureäthylester, Äthyläther-dl-mandelsäureäthylester $C_{12}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 202)*. Kp_{13-14}: 134—136° (HESS, DORNER, *B.* **50**, 393); Kp_{20}: 145—147° (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 256756; *C.* **1913** I, 974; *Frdl.* **11**, 952).

Inakt. α-Allyloxy-phenylessigsäureäthylester, Allyläther-dl-mandelsäureäthylester $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dl-Mandelsäureäthylester und Allylhalogenid in Gegenwart von Silberoxyd (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 256756; *C.* **1913** I, 974; *Frdl.* **11**, 952). — Kp_{24}: 163—164°.

Inakt. α - Benzoyloxy - phenylessigsäureäthylester, Benzoyl - dl - mandelsäureäthylester $C_{17}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben Benzoyl-dl-mandelsäureamid beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine mit etwas Alkohol versetzte äther. Lösung von Benzoyl-dl-mandelsäurenitril und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Alkohol und Wasser (ROBINSON, ROBINSON, *Soc.* **105**, 1465). — Kp_{30}: 227°.

l-Menthylester der inakt. α-Oxy-phenylessigsäure, [dl-Mandelsäure]-l-menthylester $C_{18}H_{26}O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$ *(S. 203)*. Viscosität bei 85° (0,0653 g/cm sec) und Viscosität einer Lösung in Isoamylacetat bei 25°: THOLE, *Soc.* **103**, 26.

Inakt. α-Oxy-phenylessigsäure-phenacylester, dl-Mandelsäure-phenacylester $C_{16}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dl-mandelsaurem Natrium und Phenacylbromid in siedendem verdünntem Alkohol (RATHER, REID, *Am. Soc.* **41**, 83). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 84—84,5°.

Inakt. α-Methoxy-phenylessigsäurechlorid, Methyläther-dl-mandelsäurechlorid $C_9H_9O_2Cl = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot COCl$. *B.* Durch Umsetzung von Methyläther-dl-mandelsäure mit Thionylchlorid (STAUDINGER, KUPFER, *B.* **44**, 1639) oder mit Phosphorpentachlorid in Chloroform (HESS, DORNER, *B.* **50**, 391). — Kp_{26}: 119—121° (H., D.). $Kp_{0,1}$: 80—81°; zersetzt sich bei der Destillation unter 15 mm unter Bildung von Benzaldehyd, Methylchlorid und CO (ST., K.). — Beim Einleiten von Ammoniak in eine mit Eis-Kochsalz-Gemisch gekühlte äther. Lösung entstehen neben Methyläther-dl-mandelsäureamid beträchtliche Mengen Benzaldehyd (H., D.).

Inakt. α-Acetoxy-phenylessigsäurechlorid, Acetyl-dl-mandelsäurechlorid $C_{10}H_9O_3Cl = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot COCl$ *(S. 203)*. *B.* Aus Acetyl-dl-mandelsäure und Thionylchlorid (Organic Syntheses Coll. Vol. 1 [New York 1932], S. 12; vgl. v. BRAUN, MÜLLER, *B.* **51**, 244 Anm. 1). — Kp_{10}: 125—130°; Kp_{33}: 150—155° (Org. Synth.).

Inakt. α-(Carbomethoxy-oxy)-phenylessigsäure-chlorid, Carbomethoxy-dl-mandelsäurechlorid $C_{10}H_9O_4Cl = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO_2\cdot CH_3)\cdot COCl$. *B.* Aus Carbomethoxy-dl-mandelsäure und Phosphorpentachlorid in Chloroform (E. FISCHER, H. O. L. FISCHER, *B.* **46**, 2661). — Prismen (aus Petroläther). F: 39—40°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Inakt. α-Oxy-phenylessigsäureamid, dl-Mandelsäureamid $C_8H_9O_2N = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 204)*. Gibt in methylalkoholischer Lösung mit alkal. Natriumhypochlorit-Lösung Benzaldehyd und Natriumcyanat (WEERMAN, *R.* **37**, 23).

Inakt. α-Oxy-phenylessigsäure-äthylamid, dl-Mandelsäure-äthylamid $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dl-Mandelsäureäthylester und Äthylamin in Alkohol (MCKENZIE, MARTIN, RULE, *Soc.* **105**, 1586). — Tafeln (aus Benzol + Petroläther). F: 53° bis 54°. Leicht löslich in Wasser, Benzol, Alkohol, Aceton und Äther, schwer in Petroläther.

Inakt. α-Methoxy-phenylessigsäureamid, Methyläther-dl-mandelsäureamid $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* In geringer Menge durch Erhitzen des Ammoniumsalzes der Methyläther-dl-mandelsäure im Rohr auf 230—250° (HESS, DORNER, *B.* **50**, 392). Durch Einw. von methylalkoholischem oder alkoholischem Ammoniak auf Methyläther-dl-mandelsäuremethylester (MCKENZIE, MARTIN, RULE, *Soc.* **105**, 1587; H., D.) oder von wäßr. Ammoniak auf Methyläther-dl-mandelsäureäthylester (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 256756; *C.* **1913** I, 974; *Frdl.* **11**, 952). In geringer Ausbeute aus Methyläther-dl-mandelsäurechlorid und Ammoniak-Gas in Äther (H., D.). — Tafeln (aus Wasser oder Äther). F: 112° bis 114° (H., D.), 111—112° (McK., M., R.), 110—111° (G. f. ch. I. B.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Äther und Wasser (McK., M., R.). — Gibt beim Kochen mit Thionylchlorid Methyläther-dl-mandelsäurenitril (H., D.).

Inakt. α-Äthoxy-phenylessigsäureamid, Äthyläther-dl-mandelsäureamid $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Ammoniak auf Äthyläther-dl-mandelsäuremethylester (HESS, DORNER, *B.* **50**, 393) oder von wäßr. Ammoniak auf Äthyläther-dl-mandelsäure-äthylester (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 256756; *C.* **1913** I, 974; *Frdl.* **11**, 952). — Nadeln (aus Wasser oder Äther). F: 93—94° (H., D.), 90° (G. f. ch. I. B.). Löslich in Alkohol und in warmem Äther, fast unlöslich in kaltem Petroläther (H., D.); leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin und Wasser (G. f. ch. I. B.). — Liefert beim Kochen mit Thionylchlorid Äthyläther-dl-mandelsäurenitril und ein scharf riechendes Öl (Kp_{16}: 104—106°) (H., D.).

Inakt. α-Allyloxy-phenylessigsäureamid, Allyläther-dl-mandelsäureamid $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Umsetzung von Allyläther-dl-mandelsäure-äthylester mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 256756; *C.* **1913** I, 974; *Frdl.* **11**, 952). — F: 77—78°.

Inakt. α-Phenoxy-phenylessigsäureamid, Phenyläther-dl-mandelsäureamid $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH(O\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 205)*. *B.* Durch Behandeln von Phenyläther-dl-mandelsäure *(Hptw., S. 201)* mit Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid und Eintragen des entstandenen Chlorids in kaltes wäßriges Ammoniak oder in eine Suspension von Ammoniumcarbonat in Benzol (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 256756; *C.* **1913** I,

974; *Frdl.* 11, 952). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 154—155°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Wasser, Äther und Ligroin.

Inakt. α-Phenoxy-phenylessigsäureureid, Phenyläther-dl-mandelsäureureid $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Behandeln von Phenyläther-dl-mandelsäure *(Hptw., S. 201)* mit Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid und Umsetzen des entstandenen Chlorids mit Harnstoff (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 256756; *C.* **1913** I, 974; *Frdl.* 11, 952). — Nadeln (aus Alkohol). F: 193°. Löslich in Alkohol und Benzol, sehr wenig löslich in Wasser, Äther und Ligroin.

Inakt. α-Benzoyloxy-phenylessigsäureamid, Benzoyl-dl-mandelsäureamid $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 205)*. *B.* Aus Benzoyl-dl-mandelsäurenitril durch kurze Einw. von konz. Schwefelsäure (ROBINSON, ROBINSON, *Soc.* **105**, 1465), durch 48-stdg. Einw. von konz. Salzsäure (ALOY, RABAUT, *Bl.* [4] **11**, 391) oder durch Kochen mit Essigsäure und etwas Zinkoxyd (A., RA., *Bl.* [4] **19**, 45). — F: 164° (Ro., Ro.), 160° (A., RA.).

Inakt. α-Oxy-phenacetiminoäthyläther, dl-Mandelsäure-iminoäthyläther $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$ *(S. 205)*. *B.* Zur Bildung des Hydrochlorids aus dl-Mandelsäurenitril, Alkohol und Salzsäure (BEYER, *J. pr.* [2] **31**, 384, 386; LOSSEN, BOGDAHN, *A.* **297**, 371) vgl. MACKENZIE, *Soc.* **113**, 2; RULE, *Soc.* **113**, 12. — Der freie Iminoäther gibt bei mehrtägigem Schütteln mit Wasser das mandelsaure Salz des Mandelsäureamidins (R.); dieselbe Verbindung entsteht in geringer Menge beim Behandeln des Hydrochlorids mit Silberoxyd in Wasser (M.; vgl. R., *Soc.* **113**, 5).

Inakt. α-Oxy-phenylessigsäurenitril, dl-Mandelsäurenitril, inakt. Benzaldehydcyanhydrin $C_8H_7ON = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CN$ *(S. 206)*. *B.* Beim Schütteln von Benzaldehyd in Äther mit einer wäßr. Lösung von Kaliumcyanid und Ammoniumchlorid (ALBERT, *B.* **49**, 1384). Geschwindigkeit und Gleichgewicht der Reaktion $C_6H_5\cdot CHO + HCN \rightleftharpoons C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CN$ in wäßr. Lösung: WIRTH, *Ar.* **249**, 391; Temperatur-Erhöhung begünstigt die Dissoziation des Benzaldehydcyanhydrins (W.). — D_4^{10}: 1,1165; D_4^{20}: 1,1086; D_4^{40}: 1,0966; D_4^{60}: 1,0844 (TURNER, MERRY, *Soc.* **97**, 2075). Oberflächenspannung zwischen 20° (43,91 dyn/cm) und 60° (40,02 dyn/cm): T., M. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: PURVIS, *Soc.* **105**, 2497. Aus einem Gemisch von Mandelsäurenitril, Chinin und Benzol läßt sich das Chinin durch Ausschütteln mit wäßr. Salzsäure nur sehr schwer entfernen; andererseits läßt sich Chinin aus einer salzsauren Lösung durch Ausschütteln mit einer Lösung von Mandelsäurenitril in Toluol extrahieren (BREDIG, FISKE, *Bio. Z.* **46**, 18, 21). — {Läßt sich in wäßrig-alkoholischer Lösung durch Natriumamalgam .... zu β-Oxy-β-phenyl-äthylamin .... reduzieren (Höchster Farbw., D. R. P. 193634; *C.* **1908** I, 430)}; WOLFHEIM, *B.* **47**, 1444; HESS, UIBRIG, *B.* **48**, 1984); als Nebenprodukt erhielt WOLFHEIM geringe Mengen einer Verbindung $C_{16}H_{16}ON_2$ (s. u.). Gibt mit Hydrazinhydrat für sich oder in alkoh. Lösung bei Zimmertemperatur hauptsächlich „Dibenzenylhydrazidin“ (Ergw. Bd. IX, S. 135); beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad entsteht eine bei ca. 175° schmelzende Substanz, die beim Kochen mit Amylnitrit in Eisessig 3.6-Diphenyl-1.2.4.5-tetrazin liefert (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **97**, 192, 194, 196). Liefert beim Behandeln mit Thionylchlorid und Umsetzen des Reaktionsproduktes mit Benzaldehyd Benzal-bis-phenylchloracetamid (Ergw. Bd. IX, S. 180); reagiert analog mit Cuminaldehyd und Anisaldehyd (MINOVICI, ZENOVICI, *Bl.* [4] **11**, 758). Gibt mit Ammoniak und Benzaldehyd in Alkohol in Gegenwart von Kalilauge α-Benzalamino-phenylessigsäureamid (CLARKE, FRANCIS, *Soc.* **99**, 320). Mandelsäurenitril gibt mit Anilin bei 150—160° bei 1/2-stdg. Einw. α-Anilino-phenylessigsäurenitril, bei 48—70-stdg. Einw. Blausäure, α.α'-Bis-phenylbenzoylamino-stilben, Desylanilin, Benzanilid und 1.2.4.5-Tetraphenyl-imidazol (EVEREST, MCCOMBIE, *Soc.* **99**, 1755). Liefert beim Erhitzen mit m-Chlor-anilin auf 130° α-[3-Chlor-anilino]-phenylessigsäurenitril, reagiert analog mit m-Toluidin; beim Erhitzen mit p-Chlor-anilin entsteht eine Verbindung $C_{35}H_{24}O_3N_2Cl_2$, beim Erhitzen mit p-Toluidin eine Verbindung $C_{37}H_{30}O_3N_2$ (BAILEY, MCCOMBIE, *Soc.* **101**, 2273). — {Inakt. Mandelsäurenitril kann durch Emulsin .... gespalten werden .... (FEIST, *Ar.* **247**, 229)}; vgl. a. ROSENTHALER, *Bio. Z.* **26**, 7; *Ar.* **251**, 89; KRIEBLE, *Am. Soc.* **34**, 732). — Prüfung: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 92.

Verbindung $C_{16}H_{16}ON_2$. *B.* Neben β-Oxy-β-phenyl-äthylamin bei der Reduktion von dl-Mandelsäurenitril mit Natriumamalgam und Essigsäure in verd. Alkohol (WOLFHEIM, *B.* **47**, 1444). — Körnige Krystalle (aus Alkohol). F: 103—104°. Leicht löslich in Benzol, Aceton, Essigester und heißem Alkohol, wenig in Ligroin, unlöslich in Wasser.

Inakt. α-Methoxy-phenylessigsäurenitril, Methyläther-dl-mandelsäurenitril $C_9H_9ON = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Bei 30-stdg. Kochen von Methyläther-dl-mandelsäureamid mit 3—4 Tln. Thionylchlorid (HESS, DORNER, *B.* **50**, 392). — Öl. Der Geruch erinnert an Benzaldehyd. Kp_{14}: 116—118°. Unlöslich in Wasser.

Inakt. α-Äthoxy-phenylessigsäurenitril, Äthyläther-dl-mandelsäurenitril $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CN$. *B.* Durch 45-stdg. Kochen von Äthyläther-dl-mandelsäureamid mit 3 Tln. Thionylchlorid (HESS, DORNER, *B.* **50**, 394). — Kp_{16}: 122—124°. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in organischen Lösungsmitteln.

Inakt. Benzaldehyd-bis-[α-cyan-benzyl]-acetal, inakt. Benzaldimandelsäuredinitril $C_{23}H_{18}O_2N_2 = [C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot O]_2CH \cdot C_6H_5$ *(S. 207)*. *B.* Bei mehrstündiger Einw. von Kaliumcyanid-Lösung auf Benzaldehyd-Natriumbisulfit (SAVELSBERG, *J. pr.* [2] **93**, 271, 273). Aus dl-Mandelsäurenitril und Benzaldehyd in Äther (S., *J. pr.* [2] **93**, 276). — Schwach grünliche Krystalle (aus Alkohol). F: 202°. Zersetzt sich bei der Destillation unter vermindertem Druck.

Inakt. α-Acetoxy-phenylessigsäurenitril, Acetyl-dl-mandelsäurenitril $C_{10}H_9O_2N = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CN$ *(S. 207)*. Kp_{11}: 137,8° (ALBERT, *B.* **49**, 1384).

Inakt. α-Butyryloxy-phenylessigsäurenitril, Butyryl-dl-mandelsäurenitril $C_{12}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CN$. *B.* In geringer Menge beim Schütteln von Benzaldehyd mit Buttersäurechlorid und Kaliumcyanid-Lösung (DAVIS, *Soc.* **97**, 952). — Nicht rein erhalten. Kp_{80}: 200°.

Inakt. α-Benzoyloxy-phenylessigsäurenitril, Benzoyl-dl-mandelsäurenitril $C_{15}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CN$ *(S. 207)*. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid in Äther auf die Calciumverbindung des dl-Mandelsäurenitrils (FRANZEN, RYSER, *J. pr.* [2] **88**, 298). — F: 62° (F., R.). — Liefert bei kurzer Einw. von konz. Schwefelsäure (ROBINSON, ROBINSON, *Soc.* **105**, 1465), bei 48-stdg. Einw. von konz. Salzsäure (ALOY, RABAUT, *Bl.* [4] **11**, 391) oder beim Kochen mit Essigsäure und etwas Zinkoxyd (A., RA., *Bl.* [4] **19**, 45) Benzoyl-dl-mandelsäureamid. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische, mit etwas Alkohol versetzte Lösung und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Alkohol und Wasser erhält man Benzoyl-dl-mandelsäureäthylester und Benzoyl-dl-mandelsäureamid (Ro., Ro.). Gibt beim Kochen mit 15%iger Kalilauge Benzoin, Benzoesäure, Kaliumcyanid und etwas Benzaldehyd (DAVIS, *Soc.* **97**, 952). Beim Einleiten von Ammoniak in die alkoh. Lösung entsteht Benzamid (D.).

Inakt. α-Cinnamoyloxy-phenylessigsäurenitril, Cinnamoyl-dl-mandelsäurenitril $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_5) \cdot CN$ *(S. 207)*. Beim Einleiten von Ammoniak in die alkoh. Lösung erhält man neben beträchtlichen Mengen Harz wenig Zimtsäureamid (DAVIS, *Soc.* **97**, 952).

Inakt. α-(Carbäthoxy-oxy)-phenylessigsäurenitril, Carbäthoxy-dl-mandelsäurenitril $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CN$ *(S. 207)*. Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 110° in $1^1/_2$ Stdn. Mandelsäureamid, in 5 Stdn. Mandelsäure, Mandelsäureäthylester und Ammoniumchlorid (DAVIS, *Soc.* **97**, 952).

Inakt. α-Oxy-phenacetamidin, dl-Mandelsäureamidin $C_8H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C({:}NH) \cdot NH_2$ *(S. 207)*. *B.* Das mandelsaure Salz entsteht aus Mandelsäureiminoäthyläther bei mehrtägigem Schütteln mit Wasser (RULE, *Soc.* **113**, 12) oder (in geringer Menge) bei der Einw. von Silberoxyd auf das Hydrochlorid in Wasser (MACKENZIE, *Soc.* **113**, 2; vgl. R., *Soc.* **113**, 5). — $C_8H_{10}ON_2 + HCl$. F: 219—220° (R., *Soc.* **113**, 15). — Mandelsaures Salz $C_8H_{10}ON_2 + C_8H_8O_3$. Tafeln (aus Alkohol). F: 185—187° (Zers.) (R., *Soc.* **113**, 13, 15). Bei 25° lösen 100 g Wasser 1,87 g, 100 g Methanol 4,8 g; löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther (R.). Kryoskopisches Verhalten in Wasser und ebullioskopisches Verhalten in Methanol: R. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: R. Gibt mit Alkalien in der Kälte Mandelsäure und Mandelsäureamidin, beim Erwärmen Mandelsäure und Ammoniak (R.).

Inakt. α-Oxy-phenacethydroxamsäure, dl-Mandelsäurehydroxylamid $C_8H_9O_3N = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(OH){:}N \cdot OH$. *B.* Aus Mandelsäureäthylester und Hydroxylamin in Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat in der Kälte (LEY, MÄNNCHEN, *B.* **46**, 757; ANGELI, ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **23** II, 104) oder in konzentrierter methylalkoholischer Lösung (JONES, NEUFFER, *Am. Soc.* **39**, 666). — Blättchen (aus Alkohol). F: 147° (Zers.) (A., A.), 143,3° (Zers.) (J., N.), 132° (L., M.). Sehr wenig löslich in Benzol, in Methanol leichter löslich als in Äther (A., A.). — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (A., A.; J., N.), beim Aufbewahren der Lösungen (L., M.), beim Kochen mit Wasser und beim Erhitzen des Kupfersalzes (A., A.) entsteht Benzaldehyd. — Gibt mit Eisenchlorid eine rote (J., N.), mit Kupfersalzen und Alkalien eine violette (L., M.; A., A.), mit Nickelsalzen und Alkalien eine rotgelbe Färbung (L., M.). — $NaC_8H_8O_3N$. Nadeln und Warzen (aus Methanol + Ligroin) (L., M.). — $CuC_8H_7O_3N$. Hellgrün (A., A.).

Inakt. α-Oxy-phenacethydroxamsäure-benzoat $C_{15}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(OH){:}N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-oxy-phenacet-

hydroxamsaurem Kalium und Benzoylchlorid in Wasser (JONES, NEUFFER, *Am. Soc.* **39**, 666). — Krystalle (aus Alkohol). F: 101—102°. — Wird durch Wasser unter Bildung von Benzaldehyd und N.N'-Dibenzoyl-harnstoff(?) zersetzt.

Substitutionsprodukte der inaktiven Mandelsäure.

Inakt. **2-Chlor-α-allyloxy-phenylessigsäureäthylester, Allyläther-2-chlor-dl-mandelsäureäthylester** $C_{13}H_{15}O_3Cl = C_6H_4Cl\cdot CH(O\cdot CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus (nicht näher beschriebenem) 2-Chlor-dl-mandelsäureäthylester und Allylhalogenid in Gegenwart von Silberoxyd (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 256756; *C.* **1913** I, 974; *Frdl.* **11**, 952). — Kp_{25}: 166—170°.

Inakt. **2-Chlor-α-allyloxy-phenylessigsäureamid, Allyläther-2-chlor-dl-mandelsäureamid** $C_{11}H_{12}O_2NCl = C_6H_4Cl\cdot CH(O\cdot CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Allyläther-2-chlor-dl-mandelsäureäthylester durch Schütteln mit gesättigtem wäßrigem Ammoniak (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 256756; *C.* **1913** I, 974; *Frdl.* **11**, 952). — Kp_{21}: 171—174°.

Inakt. **2-Chlor-α-oxy-phenylessigsäurenitril, 2-Chlor-dl-mandelsäurenitril, 2-Chlor-benzaldehyd-cyanhydrin** $C_8H_6ONCl = C_6H_4Cl\cdot CH(OH)\cdot CN$. *B.* Aus 2-Chlor-benzaldehyd bei der Einw. von Kaliumcyanid (Höchster Farbw., D. R. P. 279198; *C.* **1914** II, 1136; *Frdl.* **12**, 421) oder Calciumcyanid (FRANZEN, RYSER, *J. pr.* [2] **88**, 299).

Inakt. **4-Chlor-α-oxy-phenylessigsäure, 4-Chlor-dl-mandelsäure** $C_8H_7O_3Cl = C_6H_4Cl\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ *(S. 210)*. *B.* Durch Verseifung von 4-Chlor-benzaldehyd-cyanhydrin *(Hptw., S. 210)* mit konz. Salzsäure (STRAUS, *A.* **393**, 320). — Nadeln (aus Benzol). F: 119—120°. — Gibt beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid [4-Chlor-phenyl]-chloressigsäurechlorid.

Inakt. **4-Chlor-α-methoxy-phenylessigsäure, Methyläther-4-chlor-dl-mandelsäure** $C_9H_9O_3Cl = C_6H_4Cl\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von [4-Chlor-phenyl]-chloressigsäurechlorid mit Natriummethylat-Lösung und Verseifen des entstandenen Methylesters mit Kalilauge (STRAUS, *A.* **393**, 321). Bei der Oxydation von ε-Methoxy-α.ε-bis-[4-chlor-phenyl]-α.γ-pentadien oder γ-Chlor-ε-methoxy-α.ε-bis-[4-chlor-phenyl]-α.γ-pentadien (Ergw. Bd. VI, S. 344) mit Permanganat in Aceton (ST., *A.* **393**, 319). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 85—86°.

Inakt. **4-Chlor-α-oxy-phenylessigsäureamid, 4-Chlor-dl-mandelsäureamid** $C_8H_8O_2NCl = C_6H_4Cl\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von Wasser auf 4-Chlor-dl-mandelsäure-iminoäthyläther (RULE, *Soc.* **113**, 17). — Krystalle (aus Benzol). F: 122—123°.

Inakt. **4-Chlor-α-oxy-phenacetiminoäthyläther, 4-Chlor-dl-mandelsäureiminoäthyläther** $C_{10}H_{12}O_2NCl = C_6H_4Cl\cdot CH(OH)\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 4-Chlor-benzaldehyd-cyanhydrin *(Hptw., S. 210)* durch Einw. von Alkohol und Chlorwasserstoff (RULE, *Soc.* **113**, 16). — Tafeln (aus Petroläther). F: 108—110°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht löslich in heißem Benzol. — Beim Schütteln mit Wasser entstehen 4-Chlor-mandelsäureamid und das 4-chlor-mandelsaure Salz des 4-Chlor-mandelsäureamidins.

Inakt. **4-Chlor-α-oxy-phenacetamidin, 4-Chlor-dl-mandelsäureamidin** $C_8H_9ON_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CH(OH)\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Das 4-chlor-mandelsaure Salz entsteht neben 4-Chlor-mandelsäureamid beim Schütteln von 4-Chlor-mandelsäureiminoäthyläther mit Wasser (RULE, *Soc.* **113**, 17). — $C_8H_9ON_2Cl + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 252° bis 253° (Zers.). — **4-Chlor-mandelsaures Salz** $C_8H_9ON_2Cl + C_8H_7O_3Cl$. Krystalle (aus Alkohol + Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 186—195°. Unlöslich in Äther. Sehr unbeständig.

Inakt. **2-Nitro-α-oxy-phenylessigsäure, 2-Nitro-dl-mandelsäure** $C_8H_7O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ *(S. 210)*. Gibt bei der Oxydation mit der berechneten Menge Permanganat in kalter alkalischer Lösung 2-Nitro-phenylglyoxylsäure und wenig 2-Nitrobenzoesäure (HELLER, *B.* **44**, 2419).

Inakt. **2-Nitro-α-acetoxy-phenylessigsäureamid, Acetyl-2-nitro-dl-mandelsäureamid** $C_{10}H_{10}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Acetyl-2-nitro-dl-mandelsäurenitril durch Kochen mit Zinkoxyd und Essigsäure (ALBERT, *B.* **49**, 1385). — Krystalle (aus Methanol). F: 128°.

Inakt. **2-Nitro-α-benzoyloxy-phenylessigsäureamid, Benzoyl-2-nitro-dl-mandelsäureamid** $C_{15}H_{12}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 211)*. *B.* Durch Kochen von Benzoyl-2-nitro-dl-mandelsäurenitril mit Zinkoxyd und Essigsäure (ALBERT, *B.* **49**, 1384). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 129°.

Inakt. 2-Nitro-α-oxy-phenylessigsäurenitril, 2-Nitro-dl-mandelsäurenitril, 2-Nitro-benzaldehyd-cyanhydrin $C_8H_6O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CN$ *(S. 211). B.* Durch Schütteln einer äther. Lösung von 2-Nitro-benzaldehyd mit einer Lösung von Kaliumcyanid und Ammoniumchlorid in Wasser (ALBERT, HURTZIG, *B.* **52**, 537; vgl. A., *B.* **49**, 1384). — Wird beim Kochen mit Zinkoxyd und Essigsäure teils zu 2-Nitro-benzaldehyd aufgespalten, teils verharzt (A., *B.* **49**, 1385). Einwirkung von rechtsdrehendem 1-[α-Amino-benzyl]-naphthol-(2): BETTI, VAN GIFFEN, *G.* **42** I, 319.

Inakt. 2-Nitro-α-benzoyloxy-phenylessigsäurenitril, Benzoyl-2-nitro-dl-mandelsäurenitril $C_{15}H_{10}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CN$ *(S. 212). B.* {Aus inakt. 2-Nitromandelsäurenitril .... (HELLER, *B.* **39**, 2336)}; ALBERT, HURTZIG, *B.* **52**, 537). — Gibt beim Kochen mit Zinkoxyd und Essigsäure Benzoyl-2-nitro-dl-mandelsäureamid (A., *B.* **49**, 1384). Liefert mit Thioessigsäure in siedendem Benzol oder in Gegenwart von Ammoniumhydrosulfid in Benzol + Alkohol in der Kälte Benzoyl-2-nitro-dl-thiomandelsäureamid (A., *B.* **48**, 473). Bei der Einw. von überschüssigem Ammoniumhydrosulfid in Benzol + Alkohol in der Kälte entsteht 2-Hydroxylamino-α-benzoyloxy-phenylthioessigsäureamid (A., *B.* **48**, 478; D. R. P. 259502; *C.* **1913** I, 1800; *Frdl.* **11**, 1131). Beim Einleiten von Selenwasserstoff in eine mit alkoh. Ammoniak versetzte benzolische Lösung bildet sich eine in Nadeln krystallisierende Verbindung, die sich bei ca. 140° zersetzt (A., D. R. P. 273073; *C.* **1914** I, 1716; *Frdl.* **11**, 1132).

Inakt. 3-Nitro-α-oxy-phenylessigsäure, 3-Nitro-dl-mandelsäure $C_8H_7O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ *(S. 212). B.* Man setzt 3-Nitro-benzaldehyd in Essigsäure mit Kaliumcyanid um und verseift das entstandene Nitril durch Eindampfen mit 23%iger Salzsäure auf dem Wasserbad (HELLER, *B.* **46**, 3976). Aus 3-Nitro-benzoylformaldehyd durch Einw. von Alkalien oder von heißer Kupferacetat-Lösung (EVANS, WITZEMANN, *Am. Soc.* **33**, 1775, 1776).

Inakt. 4-Nitro-α-oxy-phenylessigsäure, 4-Nitro-dl-mandelsäure $C_8H_7O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ *(S. 212). B.* Aus dem Nitril (s. u.) durch Einw. von konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Abdampfen mit 23%iger Salzsäure auf dem Wasserbad (HELLER, *B.* **46**, 285, 286). — Krystalle (aus Toluol). F: 126—127°. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in kalter alkalischer Lösung 4-Nitro-benzoesäure. Wird durch Ferrosulfat und Ammoniak auf dem Wasserbad zu 4-Amino-mandelsäure, durch Zinkstaub und 50%ige Essigsäure in der Kälte zu p-Azoxy-mandelsäure, durch Zinnchlorür und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad zu 4-Amino-phenylessigsäure reduziert.

Inakt. 4-Nitro-α-benzoyloxy-phenylessigsäure, Benzoyl-4-nitro-dl-mandelsäure $C_{15}H_{11}O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Nitro-dl-mandelsäure und Benzoylchlorid in Pyridin (HELLER, *B.* **46**, 287). — Gelbliche Prismen (aus Toluol). F: 185° bis 186° (unter schwacher Zersetzung). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Gibt bei der Einw. von Alkalien Benzoesäure und p-Azoxy-benzoylameisensäure.

Inakt. 4-Nitro-α-oxy-phenylessigsäureäthylester, 4-Nitro-dl-mandelsäureäthylester $C_{10}H_{11}O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 213). B.* Aus 4-Nitro-dl-mandelsäurenitril durch Einw. von alkoh. Salzsäure und Behandlung des entstandenen Iminoätherhydrochlorids mit Wasser (HELLER, *B.* **46**, 285).

Inakt. 4-Nitro-α-oxy-phenylessigsäurenitril, 4-Nitro-dl-mandelsäurenitril, 4-Nitro-benzaldehyd-cyanhydrin $C_8H_6O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CN$. *B.* Durch Umsetzung von 4-Nitro-benzaldehyd mit Kaliumcyanid und Essigsäure (HELLER, *B.* **46**, 285). — Blaßgelbe Nadeln. F: 109—110°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Essigester, Aceton und heißem Benzol, sehr wenig in Ligroin. — Gibt bei der Einw. von verd. Natronlauge 4-Nitroso-benzoesäure, 4-Nitro-benzoesäure und p-Azoxy-benzoesäure.

Inakt. 5-Chlor-2-nitro-α-oxy-phenylessigsäure, 5-Chlor-2-nitro-dl-mandelsäure $C_8H_6O_5NCl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Chlor-2-nitro-dl-mandelsäurenitril beim Erhitzen mit 20 Tln. konz. Salzsäure (HELLER, *B.* 43, 2894). — Körnige Krystalle (aus Benzol). F: 134°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Aceton, löslich in heißem Wasser und Benzol, sehr wenig löslich in Ligroin und Chloroform.

Inakt. 5-Chlor-2-nitro-α-oxy-phenylessigsäuremethylester, 5-Chlor-2-nitro-dl-mandelsäuremethylester $C_9H_8O_5NCl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Krystalle (aus Ligroin). F: 87—88° (HELLER, *B.* **43**, 2894).

Inakt. 5-Chlor-2-nitro-α-oxy-phenylessigsäurenitril, 5-Chlor-2-nitro-dl-mandelsäurenitril, 5-Chlor-2-nitro-benzaldehyd-cyanhydrin $C_8H_5O_3N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CH(OH)\cdot CN$. *B.* Durch Umsetzung von 5-Chlor-2-nitro-benzaldehyd mit Kaliumcyanid

und Essigsäure oder mit wasserfreier Blausäure (HELLER, *B.* 43, 2893, 2894). — Krystallisiert aus Chloroform + Ligroin in Nadeln (F: 85°) oder in chloroformhaltigen Prismen (F: 64—65°). Schwer löslich in Ligroin. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure und Behandlung der salzsauren Lösung des Reaktionsproduktes mit Acetanhydrid 5-Chlor-isatin und ein in Natronlauge unlösliches öliges Produkt. Wird beim Kochen mit Wasser teilweise unter Abspaltung von Blausäure zersetzt. Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure 5-Chlor-2-nitro-mandelsäure. Liefert bei der Einw. von alkoh. Ammoniak 5-Chlor-2-nitroso-benzoesäure.

Inakt. **6-Chlor-2-nitro-α-oxy-phenylessigsäurenitril, 6-Chlor-2-nitro-dl-mandelsäurenitril, 6-Chlor-2-nitro-benzaldehyd-cyanhydrin** $C_8H_5O_3N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CH(OH) \cdot CN$. *B.* Durch Umsetzung von 6-Chlor-2-nitro-benzaldehyd mit Kaliumcyanid und konz. Salzsäure in Alkohol (REICH, MERKI, *Bl.* [4] 21, 11). — Gelbes Pulver. F: 134° bis 136°. Unlöslich in kalter Alkalilauge. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad 3.3'-Dichlor-azobenzol-dicarbonsäure-(2.2').

Inakt. **5-Brom-2-nitro-α-oxy-phenylessigsäurenitril, 5-Brom-2-nitro-dl-mandelsäurenitril, 5-Brom-2-nitro-benzaldehyd-cyanhydrin** $C_8H_5O_3N_2Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CH(OH) \cdot CN$. *B.* Durch Umsetzung von 5-Brom-2-nitro-benzaldehyd mit Kaliumcyanid und Essigsäure (HELLER, *B.* 43, 2895). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 81°. Löslich in Chloroform, Benzol und Ligroin in der Wärme, leichter in anderen organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in Wasserstoff-Atmosphäre die Verbindung $C_{16}H_{14}O_5N_4Br_2$ (s. u.) und 5-Brom-anthroxan-carbonsäure-(3)-amid (Syst. No. 4308). Wird durch heißes Wasser teilweise zersetzt.

Verbindung $C_{16}H_{14}O_5N_4Br_2$ [1]). *B.* Bei der Reduktion von 5-Brom-2-nitro-dl-mandelsäurenitril mit Zinkstaub und Essigsäure in Wasserstoff-Atmosphäre (HELLER, *B.* 43, 2896). — $C_{16}H_{14}O_5N_4Br_2 + 2HCl$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich gegen 145°. Färbt sich beim Aufbewahren dunkel. Gibt beim Aufbewahren der wäßr. Lösung und Kochen des entstandenen Niederschlages mit verd. Natronlauge oder beim Erhitzen mit konz. Salzsäure 5-Brom-anthroxan-carbonsäure-(3) (Syst. No. 4308) und 5-Brom-isatin (Syst. No. 3206). Liefert bei Einw. von verd. Natronlauge eine Verbindung vom Schmelzpunkt 186—187° (löslich in Essigester und in siedenden verdünnten Säuren und Alkalien) und eine Verbindung, in der vielleicht 5-Brom-2-amino-mandelsäure vorliegt (Nadeln, färbt sich gegen 230°, leicht löslich in heißem Eisessig und Alkohol, schwer in Wasser, Benzol und Aceton, unlöslich in Essigester). Liefert mit Acetanhydrid in wäßr. Lösung 5-Brom-isatin und ein Produkt, das beim Behandeln mit Natronlauge in 5-Brom-anthroxan-carbonsäure-(3) übergeht. Gibt mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung 5-Brom-isatin-phenylhydrazon-(2) (Syst. No. 3448) und ein in Alkali lösliches Produkt [anscheinend 5-Brom-1-oxy-isatin-phenylhydrazon-(3)].

Schwefelanaloga der inaktiven Mandelsäure.

Inakt. **α-[2-Carbomethoxy-phenylmercapto]-phenylessigsäureäthylester, S-[α-Carbäthoxy-benzyl]-thiosalicylsäuremethylester** $C_{18}H_{18}O_4S = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Kaliumverbindung des Thiosalicylsäuremethylesters und Phenylbromessigsäureäthylester in Alkohol (KALB, BAYER, *B.* 46, 3884). — Platten (aus Gasolin). F: 62—63°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Gibt bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung 3-Oxy-2-phenyl-thionaphthen (Syst. No. 2389).

Inakt. **α-Acetoxy-phenylthioessigsäureamid, Acetyl-dl-thiomandelsäureamid** $C_{10}H_{11}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Man versetzt eine benzolische Lösung von Acetyl-dl-mandelsäurenitril mit alkoh. Ammoniak und leitet Schwefelwasserstoff ein (ALBERT, *B.* 48, 472). — Krystalle (aus Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff). F: 105°.

Inakt. **2-Nitro-α-acetoxy-phenylthioessigsäureamid, Acetyl-2-nitro-dl-thiomandelsäureamid** $C_{10}H_{10}O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus Acetyl-2-nitro-dl-mandelsäurenitril durch Kochen mit Thioessigsäure in Benzol oder besser durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die mit alkoh. Ammoniak versetzte benzolische Lösung und nachfolgende Einw. von Thioessigsäure in der Kälte (ALBERT, *B.* 48, 472). — Tafeln (aus Alkohol). F: 145°.

Inakt. **2-Nitro-α-benzoyloxy-phenylthioessigsäureamid, Benzoyl-2-nitro-dl-thiomandelsäureamid** $C_{15}H_{12}O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Analog der vorigen Verbindung aus Benzoyl-2-nitro-dl-mandelsäurenitril (ALBERT, *B.* 48, 473). — Tafeln (aus Eisessig). F: 173° (Zers.). Schwer löslich in Benzol.

---

[1]) Vgl. dazu nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] REISSERT, HESSERT, *B.* 57, 964; HELLER, *B.* 57, 1501.

5. ***3-Oxy-2-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 3-Oxy-2-methyl-benzoesäure, 3-Oxy-o-toluylsäure*** $C_8H_8O_3$, s. nebenstehende Formel.

CO_2H · CH_3 · OH (Strukturformel)

Phosphat des 3-Oxy-2-methyl-benzoesäure-benzylesters $C_{15}H_{15}O_6P = H_2O_3P\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Man läßt auf 3-Oxy-2-methyl-benzoesäure Phosphorpentachlorid einwirken, setzt das (nicht näher beschriebene) [2-Methyl-3-chlorformyl-phenyl]-phosphorsäuredichlorid mit Benzylalkohol in Gegenwart einer organischen Base um und verseift das Reaktionsprodukt mit Wasser (BAYER & Co., D. R. P. 280000; *C.* **1914** II, 1334; *Frdl.* **12**, 811). — Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 208° und erstarrt dann wieder.

6. ***4-Oxy-2-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 4-Oxy-2-methyl-benzoesäure, 4-Oxy-o-toluylsäure*** $C_8H_8O_3$, s. nebenstehende Formel.

CO_2H · CH_3 · OH (Strukturformel)

4-Oxy-2-methyl-benzoesäure-äthylester $C_{10}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 215)*. *B.* Man sättigt die Lösung von 4-Oxy-2-methyl-benzoesäure in absol. Alkohol mit Chlorwasserstoff (GOMBERG, JOHNSON, *Am. Soc.* **39**, 1679). — F: 98°. Kp: 300°.

7. ***4(oder 5)-Oxy-2-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 4(oder 5)-Oxy-2-methyl-benzoesäure, 4(oder 5)-Oxy-o-toluylsäure*** $C_8H_8O_3$, Formel I oder II.

I. CO_2H · CH_3 · OH II. CO_2H · CH_3 · HO (Strukturformeln)

5 (oder 4)-Nitro-4 (oder 5)-methoxy-2-methyl-benzoesäure $C_9H_9O_5N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Neben 5-Nitro-4-methoxy-phthalsäure beim Erhitzen von 5-Nitro-4-methoxy-1.2-dimethyl-benzol mit Salpetersäure (D: 1,15) im Rohr auf 170—180° (CAIN, SIMONSEN, *Soc.* **105**, 163). — Nadeln (aus Wasser). F: 235°.

8. ***6-Oxy-2-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 6-Oxy-2-methyl-benzoesäure, 6-Oxy-o-toluylsäure, 6-Methyl-salicylsäure*** $C_8H_8O_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 217)*. *B.* Aus 6-Oxy-2-methyl-propiophenon durch längere Behandlung mit konz. Kalilauge (SIMONIS, *B.* **50**, 783). — F: 168°.

CO_2H · HO · CH_3 (Strukturformel)

4-Chlor-6-carboxymethylmercapto-2-methyl-benzoesäure, [5-Chlor-3-methyl-2-carboxy-phenyl]-thioglykolsäure, 4-Chlor-6-methyl-thiosalicylsäure-S-essigsäure $C_{10}H_9O_4ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 4-Chlor-6-amino-2-methyl-benzoesäure, setzt das Diazoniumsalz mit Kaliumxanthogenat um und erhitzt das entstandene Xanthogenat mit Chloressigsäure und Natronlauge auf 100° (KALLE & Co., D. R. P. 239094; *C.* **1911** II, 1293; *Frdl.* **10**, 491). — Fast farblose Nadeln (aus Wasser). — Liefert bei der Alkalischmelze 6-Chlor-3-oxy-4-methyl-thionaphthen-carbonsäure-(2).

CO_2H · CH_3 · $S\cdot CH_2\cdot CO_2H$ · Cl (Strukturformel)

9. ***2^1-Oxy-2-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Oxymethyl-benzoesäure, 2^1-Oxy-o-toluylsäure*** $C_8H_8O_3 = HO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

2-Phenoxymethyl-benzoesäure $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 2-Phenoxymethyl-benzoesäuremethylester mit alkoh. Kalilauge (OPPÉ, *B.* **46**, 1098). — Nadeln (aus Äther oder verd. Alkohol). F: 126°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin und Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 170—180° Phenol und Phthalid. — $KC_{14}H_{11}O_3$. F: 253° (Zers.).

2-Methoxymethyl-benzoesäuremethylester $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Aufbewahren von 2-Diazomethyl-benzoesäuremethylester an feuchter Luft, neben Phthalid (STAUDINGER, MÄCHLING, *B.* **49**, 1976). — Kp_{15}: 124—125°.

2-Phenoxymethyl-benzoesäuremethylester $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Eindampfen einer äther. Lösung von 2-Diazomethyl-benzoesäuremethylester mit Phenol (OPPÉ, *B.* **46**, 1096). — Nadeln (aus Alkohol). F: 52,5°. Kp_{13}: 204°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

N.N'-Bis-[2-oxymethyl-benzoyl]-äthylendiamin $C_{18}H_{20}O_4N_2 = [HO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2-]_2$. *B.* Beim Kochen von Phthalid mit Äthylendiamin in Alkohol (BISTRZYCKI, SCHMUTZ, *A.* **415**, 18). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 183,5°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Essigester, ziemlich schwer in heißem Wasser, sehr schwer in Äther. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Äthylen-bis-phthalimidin, bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig Äthylen-bis-phthalimid. Wird beim Kochen mit Salzsäure in die Komponenten gespalten. — Das Bis-phenylurethan zersetzt sich bei schnellem Erhitzen bei 190°.

10. ***2-Oxy-3-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure, 2-Oxy-m-toluylsäure, 3-Methyl-salicylsäure, o-Kresotinsäure*** $C_8H_8O_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 220)*. *B.* {Entsteht in geringer Menge neben 4-Oxy-3-methyl-benzoesäure .... (SCHALL, *B.* **12**, 818)} oder bei 2—3-stdg. Kochen von o-Kresol mit Tetrachlorkohlenstoff und $30^0/_0$iger Natronlauge in Gegenwart von Kupferpulver (ZELTNER, LANDAU, D. R. P. 258887; *C.* **1913** I, 1641; *Frdl.* **11**, 208). — o-Kresotinsäure gibt in alkal. Lösung mit einer Lösung von weniger als 1 Mol Jod in Kaliumjodid-Lösung x-Jod-2-oxy-3-methyl-benzoesäure (HAASE, D. R. P. 224536; *C.* **1910** II, 700; *Frdl.* **10**, 1123). Liefert beim Behandeln mit Chlorsulfonsäure 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(5)-chlorid (BAYER & Co., D. R. P. 264786; *C.* **1913** II, 1350; *Frdl.* **11**, 214). Gibt mit Borsäureester bei gelindem Erwärmen eine Verbindung vom Schmelzpunkt 245—247° (Zers.), die in Methanol leicht löslich ist (COHN, *P. C. H.* **52**, 484). Bei 3—4-stdg. Kochen mit Tetrachlorkohlenstoff und $40^0/_0$iger Natronlauge in Gegenwart von Kupferpulver erhält man 4-Oxy-5-methyl-isophthalsäure (ZELTNER, LANDAU, D. R. P. 258887; *C.* **1913** I, 1641; *Frdl.* **11**, 208). Überführung in einen Gerbstoff durch Einw. von Formaldehyd und konz. Schwefelsäure: Deutsch-Koloniale Gerb- und Farbstoff-Ges., D. R. P. 293866; *C.* **1916** II, 620; *Frdl.* **12**, 597. Beim Erhitzen von o-Kresotinsäure mit Benzaldehyd in Gegenwart von Chlorwasserstoff auf ca. 160° bildet sich 4.4'-Dioxy-5.5'-dimethyl-triphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3') *(Hptw. Bd. X, S. 574)* (MADSEN, *Ar.* **247**, 69); dieselbe Verbindung entsteht auch aus o-Kresotinsäure, Benzalchlorid, Phosphoroxychlorid und Zinkchlorid in Toluol bei 40—50° (BAYER & Co., D. R. P. 290601; *C.* **1916** I, 645; *Frdl.* **12**, 213). Überführung in Triphenylmethanfarbstoffe durch Kondensation mit substitutierten Benzaldehyden: BAYER & Co., D. R. P. 244826; *C.* **1912** I, 1164; *Frdl.* **10**, 217; Höchster Farbw., D. R. P. 277993, 279733, 292998; *C.* **1914** II, 902, 1253; **1916** II, 291; *Frdl.* **12**, 215, 216; **13**, 337; CASSELLA & Co., D. R. P. 302138; *C.* **1918** I, 250; *Frdl.* **13**, 341. Darstellung nachchromierbarer Triphenylmethanfarbstoffe durch Kondensation mit aromatischen Dialdehyden: BAYER & Co., D. R. P. 243749; *C.* **1912** I, 763; *Frdl.* **10**, 219. — $NH_4C_8H_7O_3$. Rosafarbene Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Methanol und Aceton, schwer löslich in Essigester, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol (MCMASTER, WRIGHT, *Am. Soc.* **40**, 684). Ist bei 100° beständig. Verliert beim Aufbewahren an feuchter Luft langsam Ammoniak. — Kaliumsalz. Lösungsvermögen der wäßr. Lösung für organische Substanzen: NEUBERG, *Bio. Z.* **76**, 143. — $(NH_4)_2[Ti(C_8H_6O_3)_3] + 1^1/_2H_2O$. Zur Konstitution vgl. ROSENHEIM, *B.* **48**, 451. *B.* Man vermengt eine kalte konzentrierte Lösung von Titansäure in rauchender Salzsäure mit o-Kresotinsäure und fügt verd. Ammoniak zu, bis die Lösung nur noch schwach sauer reagiert (HAUSER, LEWITE, *B.* **45**, 2484). Gelbrote Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Fe(C_8H_7O_3)_2 + 4H_2O$. *B.* Aus o-kresotinsaurem Natrium und Ferrosulfat in Wasser in Gegenwart von wenig $Na_2S_2O_4$ (CLAASZ, *Ar.* **253**, 354; D. R. P. 279865; *C.* **1914** II, 1334; *Frdl.* **12**, 664). Weißer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser mit schwacher Rotfärbung, leicht in Alkohol mit tiefroter Farbe. Die Lösung in Ammoniak ist rotgelb. Liefert beim Erhitzen an der Luft auf 100° ein schwarzes Pulver.

CO_2H, $\cdot OH$, $\cdot CH_3$ (Formel)

2-Methoxy-3-methyl-benzoesäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 222)*. *B.* Bei der Oxydation von 2-Methoxy-m-toluylaldehyd (SIMONSEN, *Soc.* **113**, 779) oder 2-Methoxy-1-methyl-3-acetonyl-benzol (GUILLAUMIN, *Bl.* [4] **7**, 422) mit Permanganat in Aceton. Durch Verseifen von 2-Methoxy-3-methyl-benzoesäuremethylester mit alkoh. Kalilauge (G., *Bl.* [4] **7**, 333). — Haarförmige Nadeln (aus Wasser oder $25^0/_0$igem Alkohol). F: 83° (S.; G.). Leicht löslich in heißem Wasser und in den üblichen organischen Lösungsmitteln (S.). — Liefert bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,52) bei 30° 5-Nitro-2-methoxy-3-methyl-benzoesäure (S.).

2-Allyloxy-3-methyl-benzoesäure $C_{11}H_{12}O_3 = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Allyloxy-3-methyl-benzoesäuremethylester durch Verseifung (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 82). — Nadeln (aus Benzin). F: 59°. — Liefert beim Erhitzen 2-Oxy-3-methyl-5-allyl-benzoesäure und 2-Methyl-6-allyl-phenol.

2-Acetoxy-3-methyl-benzoesäure, Acetyl-o-kresotinsäure $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure und Acetylchlorid (ANSCHÜTZ, SCHOLL, *A.* **379**, 340). — Nadeln (aus Benzol). F: 113° (AN., SCH.). — Geschwindigkeit der Verseifung durch Wasser bei 100°: AN., MOTSCHMANN, *A.* **392**, 118.

6-Methyl-2-carboxy-phenoxyessigsäure, 3-Methyl-salicylsäure-O-essigsäure $C_{10}H_{10}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* In geringer Menge aus o-Kresotinsäure, Chloressigsäure und Natronlauge auf dem Wasserbad (R. MEYER, DUCZMAL, *B.* **46**, 3374). — Nädelchen (aus Wasser). F: 203—204°. — Gibt mit Eisenchlorid einen rotbraunen Niederschlag.

2-Oxy-3-methyl-benzoesäuremethylester, o-Kresotinsäure-methylester $C_9H_{10}O_3$ = $HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 222)*. *B.* Beim Behandeln von o-Kresotinsäure mit Dimethylsulfat in sodaalkalischer Lösung (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 82). Zur Bildung durch Erhitzen von o-Kresotinsäure mit Methanol und konz. Schwefelsäure vgl. GUILLAUMIN, *Bl.* [4] **7**, 375. — Schmilzt nicht bei 28—30°, sondern bei —0,5° (G.; vgl. BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **7**, 331 Anm. 1). Kp: 239° (CL., EI.), 237—239° (korr.) (G.), 235° (BERLITZER, *M.* **36**, 193); Kp_{14}: 119—121,5° (korr.) (G.). D^0: 1,1683; $D^{16,8}$: 1,1529 (G.). $n_D^{16,8}$: 1,5354 (G.). — Das primäre Produkt der Reaktion mit 3,5 Mol Methylmagnesiumjodid ist Dimethyl-[2-oxy-3-methyl-phenyl]-carbinol (G.; vgl. BÉ., T., *Bl.* [4] **7**, 331). Analog erhält man bei der Umsetzung mit 3 Mol Äthylmagnesiumbromid in Äther Diäthyl-[2-oxy-3-methyl-phenyl]-carbinol (BER.).

2-Methoxy-3-methyl-benzoesäuremethylester $C_{10}H_{12}O_3$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf die Kalium-Verbindung des o-Kresotinsäuremethylesters (GUILLAUMIN, *Bl.* [4] 7, 333). — Flüssigkeit. Kp_{763}: 249,5—250,5° (korr.); Kp_{14}: 129—131° (korr.). D^0: 1,1258; $D^{17,4}$: 1,1102. $n_D^{17,4}$: 1,5166.

2-Allyloxy-3-methyl-benzoesäuremethylester $C_{12}H_{14}O_3$ = $CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von o-Kresotinsäuremethylester mit Allylbromid und Natriummethylat in Methanol (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 82). — Wurde nicht rein dargestellt. Kp_{10}: 130—140°. — Liefert beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck 2-Oxy-3-methyl-5-allyl-benzoesäuremethylester.

2-Oxy-3-methyl-benzoesäure-[4-nitro-benzylester], o-Kresotinsäure-[4-nitro-benzylester] $C_{15}H_{13}O_5N$ = $HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Man kocht o-kresotinsaures Natrium mit p-Nitro-benzylbromid in 63%igem Alkohol (LYONS, REID, *Am. Soc.* **39**, 1737). — Krystalle (aus Alkohol). F: 98,5°.

2-Oxy-3-methyl-benzoesäurephenacylester, o-Kresotinsäure-phenacylester $C_{16}H_{14}O_4$ = $HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus o-kresotinsaurem Natrium und Phenacylbromid in siedendem verdünntem Alkohol (RATHER, REID, *Am. Soc.* **41**, 83). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 138,5°.

2-Oxy-3-methyl-benzoylchlorid, o-Kresotinsäure-chlorid $C_8H_7O_2Cl$ = $HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot COCl$ *(S. 223)*. *B.* Aus o-Kresotinsäure und Thionylchlorid in Benzol bei Wasserbad-Temperatur (WOLFFENSTEIN, D. R. P. 292867; *C.* **1916** II, 117; *Frdl.* **12**, 668). — F: 27°. Kp_{16}: ca. 87—89°.

2-Acetoxy-3-methyl-benzoylchlorid, Acetyl-o-kresotinsäure-chlorid $C_{10}H_9O_3Cl$ = $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot COCl$. *B.* Beim Kochen von 2-Acetoxy-3-methyl-benzoesäure mit Phosphorpentachlorid in Petroläther (ANSCHÜTZ, SCHOLL, *A.* **379**, 340). — F: 48—49°. Läßt sich unter stark vermindertem Druck destillieren.

x-Jod-2-oxy-3-methyl-benzoesäure $C_8H_7O_3I$ = $HO \cdot C_6H_2I(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln einer alkal. Lösung von o-Kresotinsäure mit einer Lösung von weniger als 1 Mol Jod in Kaliumjodid-Lösung (HAASE, D. R. P. 224536; *C.* **1910** II, 700; *Frdl.* **10**, 1123). — Nadeln. F: 204°.

5-Nitro-2-methoxy-3-methyl-benzoesäure $C_9H_9O_5N$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 5-Nitro-2-methoxy-m-toluylaldehyd mit Permanganat in Aceton (SIMONSEN, *Soc.* **113**, 779). Aus 5-Nitro-2-oxy-3-methyl-benzoesäure durch Methylieren (S.). Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) auf 2-Methoxy-3-methyl-benzoesäure bei 30° (S.). — Nadeln (aus Wasser). F: 154°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — $AgC_9H_8O_5N$. Gelbliche Nadeln. Etwas löslich in heißem Wasser.

11. ***4-Oxy-3-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 4-Oxy-3-methyl-benzoesäure, 4-Oxy-m-toluylsäure*** $C_8H_8O_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 225)*. *B.* {Entsteht neben geringen Mengen von 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure .... (SCHALL, *B.* **12**, 819)} oder bei 2—3-stdg. Kochen von o-Kresol mit Tetrachlorkohlenstoff und 30%iger Natronlauge in Gegenwart von Kupferpulver (ZELTNER, LANDAU, D. R. P. 258887; *C.* **1913** I, 1641; *Frdl.* **11**, 208).

CO_2H / $\cdot CH_3$ / OH

4-Methoxy-3-methyl-benzoesäure $C_9H_{10}O_3$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$ *(S. 225)*. Gibt mit Salpetersäure (D: 1,52) bei 30° 5-Nitro-4-methoxy-3-methyl-benzoesäure und 5-Nitro-2-methoxy-toluol (SIMONSEN, *Soc.* **113**, 781; S., Priv.-Mitt.).

4-Äthoxy-3-methyl-benzoesäure $C_{10}H_{12}O_3$ = $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$ *(S. 225)*. *B.* Aus 4-Oxy-3-methyl-benzoesäure durch Behandeln mit Natriumäthylat und Äthyljodid und nachfolgende Verseifung (v. AUWERS, *A.* **415**, 158). — F: 200—201°.

4-Äthoxy-3-methyl-benzoesäureäthylester $C_{12}H_{16}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp: 274—275° (unkorr.) (v. AUWERS, *A.* **415**, 158). $D_4^{14,3}$: 1,0627; D_4^{20}: 1,057; $n_\alpha^{15,1}$: 1,5144; $n_D^{15,1}$: 1,519; $n_\beta^{15,1}$: 1,5326; $n_\gamma^{15,1}$: 1,5443.

5-Brom-4-methoxy-3-methyl-benzoesäure $C_9H_9O_3Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von $\alpha.\alpha.\gamma.\gamma$-Tetrabrom-$\beta$-[5-brom-4-methoxy-3-methyl-phenyl]-α-propylen mit verd. Salpetersäure in Gegenwart von Silbernitrat (ZINCKE, *A.* **400**, 43). — Nadeln (aus Benzol oder verd. Alkohol). F: 206—207°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform, schwerer in Benzol. — Das Silbersalz (weißer Niederschlag) schwärzt sich am Licht.

5-Nitro-4-methoxy-3-methyl-benzoesäure $C_9H_9O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 5-Nitro-4-methoxy-m-toluylaldehyd mit Permanganat in Aceton (SIMONSEN, *Soc.* **113**, 780). Beim Behandeln von 4-Methoxy-3-methyl-benzoesäure mit Salpetersäure (D: 1,52) bei 30° (S.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 180—181°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in Benzol, sehr leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Essigester. — $AgC_9H_8O_5N$. Weißer Niederschlag. — Calciumsalz. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser. — Bariumsalz. Nadeln.

5-Nitro-4-methoxy-3-methyl-benzoesäuremethylester $C_{10}H_{11}O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Methanol). F: 47° (SIMONSEN, *Soc.* **113**, 781).

12. ***5-Oxy-3-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 5-Oxy-3-methyl-benzoesäure, 5-Oxy-m-toluylsäure*** $C_8H_8O_3$, s. nebenstehende Formel.

CO_2H; HO· ⬡ ·CH_3

5-Methoxy-3-methyl-benzoesäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 5-Oxy-3-methyl-benzoesäure mit Dimethylsulfat und Alkali (MELDRUM, *Soc.* **99**, 1716). — Nadeln (aus Eisessig). F: 134°.

5-Methoxy-3-methyl-benzoesäuremethylester $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 5-Methoxy-3-methyl-benzoesäure mit Methanol und Schwefelsäure (MELDRUM, *Soc.* **99**, 1716). — Öl. Kp_{752}: 262—268°. — Bei der Kondensation mit Chloralhydrat in Gegenwart von konz. Schwefelsäure erhält man anscheinend ein isomorphes Gemisch von 6-Methoxy-4-methyl-3-trichlormethyl-phthalid und 4-Methoxy-6-methyl-3-trichlormethyl-phthalid (Krystalle; F: 117°), das bei der Hydrolyse mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge 6-Methoxy-4-methyl-phthalid-carbonsäure-(3) und 4-Methoxy-6-methyl-phthalid-carbonsäure-(3) (Syst. No. 2624) liefert.

2.4.6-Trinitro-5-oxy-3-methyl-benzoesäure, Nitrococcussäure $C_8H_5O_9N_3 = HO \cdot C_6(NO_2)_3(CH_3) \cdot CO_2H$ *(S. 227)*. *B.* Beim Behandeln von 2.4.7-Tribrom-3.5.6.8-tetraoxy-1-methyl-anthrachinon mit rauchender Salpetersäure (DIMROTH, SCHEURER, *A.* **399**, 56). Beim Erhitzen von 2.5.7.8-Tetraoxy-4-methyl-6-acetyl-anthrachinon-carbonsäure-(1) mit konz. Salpetersäure (D., *B.* **43**, 1395; vgl. D., FICK, *A.* **411**, 315).

13. ***6-Oxy-3-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure, 6-Oxy-m-toluylsäure, 5-Methyl-salicylsäure, p-Kresotinsäure*** $C_8H_8O_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 227)*.

CO_2H; HO· ⬡ ·CH_3

B. Bei 5—6-stdg. Kochen von p-Kresol mit Tetrachlorkohlenstoff und 30%iger Kalilauge in Gegenwart von Kupferpulver (ZELTNER, LANDAU, D. R. P. 258887; *C.* **1913** I, 1641; *Frdl.* **11**, 208). Beim Behandeln von 2.3.6-Trimethyl-chromon mit verd. Natronlauge (PETSCHEK, SIMONIS, *B.* **46**, 2019). — F: 151° (P., S.). — Liefert beim Behandeln mit Chlorsulfonsäure 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(5)-chlorid (BAYER & Co., D. R. P. 264786; *C.* **1913** II, 1350; *Frdl.* **11**, 214). Gibt beim Erhitzen mit Borsäureester Krystalle vom Schmelzpunkt 210—212° (COHN, *P. C. H.* **52**, 484). Überführung in einen Gerbstoff durch Einw. von Formaldehyd und konz. Schwefelsäure: Deutsch-Koloniale Gerb- und Farbstoff-Ges., D. R. P. 293866; *C.* **1916** II, 620; *Frdl.* **12**, 597. Verwendung zur Darstellung nachchromierbarer Triphenylmethanfarbstoffe: Höchster Farbw., D. R. P. 252287; *C.* **1912** II, 1591; *Frdl.* **11**, 237. — p-Kresotinsäure gibt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung (R. MEYER, DUCZMAL, *B.* **46**, 3375). — $NH_4C_8H_7O_3$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, Methanol und Alkohol, leicht in Essigester, schwer in Benzol (MCMASTER, WRIGHT, *Am. Soc.* **40**, 684). Spaltet bei 50°, schneller bei 100° NH_3 ab. — Natriumsalz. Lösungsvermögen der wäßr. Lösung für organische Substanzen: NEUBERG, *Bio. Z.* **76**, 144.

6-Methoxy-3-methyl-benzoesäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$ *(S. 228)*. *B.* Durch Verseifen von 6-Methoxy-3-methyl-benzoesäure-methylester mit alkoh. Kalilauge (GUILLAUMIN, *Bl.* [4] **7**, 337). — F: 69°.

6-Acetoxy-3-methyl-benzoesäure, Acetyl-p-kresotinsäure $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$ *(S. 228)*. *B.* Bei längerem Aufbewahren von 2.5-Dimethyl-cumaranon unter Luftzutritt oder beim Schütteln der Lösung in Aceton mit Luft in Gegenwart von Osmium (v. AUWERS, *B.* **49**, 821). — Nadeln, Blättchen oder Prismen (aus Benzol). F: 151° bis 153° je nach der Schnelligkeit des Erhitzens (v. AU.). — Geschwindigkeit der Verseifung durch Wasser bei 100°: ANSCHÜTZ, MOTSCHMANN, *A.* **392**, 121. — Natriumsalz. *B.* Man knetet eine Mischung von 6-Acetoxy-3-methyl-benzoesäure und wasserfreiem Natriumcarbonat so lange mit Essigsäureäthylester durch, bis sich eine Probe in Wasser klar und ohne Entwicklung von CO_2 auflöst (WÜLFING, D. R. P. 276668; *C.* **1914** II, 368; *Frdl.* **12**, 669). Leicht löslich in Wasser. — Kaliumsalz. *B.* Analog dem Natriumsalz aus der Säure und Kaliumcarbonat in Gegenwart von Methyläthylketon (WÜ., D. R. P. 286691; *C.* **1915** II, 772; *Frdl.* **12**, 670). Krystallpulver (aus Wasser).

6-Propionyloxy-3-methyl-benzoesäure, Propionyl-p-kresotinsäure $C_{11}H_{12}O_4 = C_2H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von p-Kresotinsäure mit Propionylchlorid (v. AUWERS, *B.* **49**, 827). Beim Aufbewahren von 5-Methyl-2-äthyl-cumaranon unter Luftzutritt (v. AU.). — Blättchen oder Nadeln (aus Benzol). F: 136—140° je nach der Schnelligkeit des Erhitzens. Wird durch siedendes Wasser verseift.

4-Methyl-2-carboxy-phenoxyessigsäure, 5-Methyl-salicylsäure-O-essigsäure $C_{10}H_{10}O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 4-Methyl-2-aldehydo-phenoxyessigsäure mit Permanganat in Sodalösung (v. AUWERS, *A.* **393**, 365). Aus p-Kresotinsäure, Chloressigsäure und Natronlauge auf dem Wasserbad (R. MEYER, DUCZMAL, *B.* **46**, 3375). — Blätter (aus Wasser). F: 185° (M., D.), 182—183° (v. AU.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und Benzol, sehr schwer in Ligroin (v. AU.). — Gibt mit Eisenchlorid eine rotbraune Fällung (M., D.).

6-Acetoxyacetoxy-3-methyl-benzoesäure $C_{12}H_{12}O_6 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von p-Kresotinsäure mit Acetylglykolsäurechlorid in Benzol in Gegenwart von Dimethylanilin (BAYER & Co., D. R. P. 283538; *C.* **1915** I, 1033; *Frdl.* **12**, 675). — F: 151°.

6-[α-Acetoxy-propionyloxy]-3-methyl-benzoesäure $C_{13}H_{14}O_6 = CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von p-Kresotinsäure mit Acetylmilchsäurechlorid in Benzol in Gegenwart von Dimethylanilin (BAYER & Co., D. R. P. 283538; *C.* **1915** I, 1033; *Frdl.* **12**, 675). — Krystalle (aus Toluol). F: 128°.

6-Oxy-3-methyl-benzoesäuremethylester, p-Kresotinsäure-methylester $C_9H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 229)*. Haselnußartig riechende Flüssigkeit. Erstarrt in einer Kältemischung und schmilzt bei —1° (GUILLAUMIN, *Bl.* [4] 7, 379). Kp: 242° (BERLITZER, *M.* **36**, 202); Kp_{767}: 241—243° (korr.); Kp_{14}: 122—124° (korr.) (G.). D^0: 1,1673; $D^{15,8}$: 1,1534 (G.). $n_D^{15,8}$: 1,5351 (G.). Fast unlöslich in Wasser (G.). — Liefert mit 3,5 Mol Methylmagnesiumjodid Dimethyl-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-carbinol (G.; vgl. a. BER.). — Gibt mit verd. Eisenchlorid-Lösung eine violettblaue Färbung (G.).

6-Methoxy-3-methyl-benzoesäuremethylester $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf die Kalium-Verbindung des p-Kresotinsäuremethylesters (GUILLAUMIN, *Bl.* [4] 7, 336). — Flüssigkeit. Kp: 263—265° (korr.); Kp_{14}: 143—146° (korr.). D^0: 1,1430; $D^{17,2}$: 1,1287. $n_D^{17,2}$: 1,5311.

6-Acetoxy-3-methyl-benzoesäure-[β-brom-äthylester] $C_{12}H_{13}O_4Br = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Aus 6-Acetoxy-3-methyl-benzoylchlorid und Glykolbromhydrin in Pyridin + Äther (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 452). — Nadeln (aus Toluol). F: 62,5—63° (korr.). Schwer löslich in Ligroin, leicht in Benzol.

4-Methyl-2-carbäthoxy-phenoxyessigsäureäthylester, 5-Methyl-salicylsäure-äthylester-O-essigsäureäthylester $C_{14}H_{18}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Öl. Kp_{15}: 195° (v. AUWERS, *A.* **393**, 366). — Liefert beim Behandeln mit Natrium in Benzol 5-Methyl-cumaranon-carbonsäure-(2)-äthylester.

6-Oxy-3-methyl-benzoesäure-[β.β.β-trichlor-tert.-butylester] $C_{12}H_{13}O_3Cl_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CCl_3$. *B.* Beim Erhitzen von p-Kresotinsäure mit Acetonchloroform und wenig Zinkchlorid auf ca. 110° (WOLFFENSTEIN, D. R. P. 267980; *C.* **1914** I, 202; *Frdl.* **11**, 903). — Krystalle (aus Alkohol). F: 97°.

6-Oxy-3-methyl-benzoesäure-[4-nitro-benzylester], p-Kresotinsäure-[4-nitro-benzylester] $C_{15}H_{13}O_5N = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen von p-kresotinsaurem Natrium mit p-Nitro-benzylbromid in verd. Alkohol (LYONS, REID, *Am. Soc.* **39**, 1737). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 147°.

6-Oxy-3-methyl-benzoesäure-[α-äthoxy-äthylester] $C_{12}H_{16}O_4 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-kresotinsaurem Kalium und α-Chlor-diäthyläther unter-

halb 60° (BAYER & Co., D. R. P. 269335; C. 1914 I, 508; Frdl. 11, 904). — Gelbliches, schwach aromatisch riechendes Öl. — Wird durch Wasser in Alkohol, Acetaldehyd und p-Kresotinsäure gespalten.

6-Oxy-3-methyl-benzoesäurephenacylester, p-Kresotinsäure-phenacylester $C_{16}H_{14}O_4 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-kresotinsaurem Natrium und Phenacylbromid in siedendem verdünntem Alkohol (RATHER, REID, *Am. Soc.* **41**, 83). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 145,5°.

6-Acetoxy-3-methyl-benzoylchlorid, Acetyl-p-kresotinsäurechlorid $C_{10}H_9O_3Cl = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot COCl$ *(S. 230)*. *B.* Beim Erwärmen von 6-Acetoxy-3-methyl-benzoesäure in Benzol-Lösung mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad (WOLFFENSTEIN, D. R. P. 292867; *C.* **1916** II, 117; *Frdl.* **12**, 668). — Kp_{16}: 148—150° (geringe Zersetzung). Löslich in Benzol und Chloroform.

α-**[4-Methyl-2-cyan-phenoxy]-propionsäure** $C_{11}H_{11}O_3N = HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CN$. *B.* Man kocht das Oxim der *α*-[4-Methyl-2-formyl-phenoxy]-propionsäure mit Essigsäureanhydrid (v. AUWERS, *A.* **533**, 371 Anm.). — Nadeln (aus Benzol). F: 121° bis 122°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Ligroin.

5-Brom-6-oxy-3-methyl-benzoesäure, Brom-p-kresotinsäure $C_8H_7O_3Br = HO\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 232)*. *B.* Bei Einw. von 1 Tl. Brom auf 1 Tl. 2.5-Dimethyl-cumaranon in Chloroform-Lösung unter Eiskühlung (v. AUWERS, *B.* **49**, 825). — Nadeln (aus Benzol). F: 200—201°. — Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

5-Nitro-6-oxy-3-methyl-benzonitril $C_8H_6O_3N_2 = HO\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot CN$. *B.* Beim Schütteln von 5-Nitro-6-acetoxy-3-methyl-benzonitril mit 2%iger Kalilauge (BORSCHE, *B.* **50**, 1345). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 132—133°.

5-Nitro-6-acetoxy-3-methyl-benzonitril $C_{10}H_8O_4N_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot CN$. *B.* Beim Kochen von 5-Nitro-6-oxy-3-methyl-benzaldoxim mit Essigsäureanhydrid (BORSCHE, *B.* **50**, 1345). Krystalle (aus Alkohol). F: 136°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

14. ***2-Oxy-4-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure, 2-Oxy-p-toluylsäure, 4-Methyl-salicylsäure, m-Kresotinsäure*** $C_8H_8O_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 233)*. *B.* Bei der Kalischmelze von 3.6-Dimethyl-xanthon (ZMERZLIKAR, *M.* **31**, 899). — F: 177° (ZM.). — Liefert beim Behandeln mit Chlorsulfonsäure 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(5)-chlorid (BAYER & Co., D. R. P. 264786; *C.* **1913** II, 1350; *Frdl.* **11**, 214). Beim Einleiten von 1 Mol Chlor in eine Suspension von m-Kresotinsäure in Eisessig, Benzol oder Aceton entsteht 5-Chlor-2-oxy-4-methyl-benzoesäure (v. WALTHER, ZIPPER, *J. pr.* [2] **91**, 382). Beim Bromieren in Tetrachlorkohlenstoff erhält man 5-Brom-2-oxy-4-methyl-benzoesäure (v. W., ZI., *J. pr.* [2] **91**, 388); beim Bromieren in kaltem Eisessig entstehen daneben größere Mengen 3.5-Dibrom-2-oxy-4-methyl-benzoesäure, bei Gegenwart von Wasser außerdem 2.4.6-Tribrom-m-kresol und 3.5.6-Tribrom-toluchinon (GIBBS, ROBERTSON, *Soc.* **105**, 1891). Beim Umsetzen mit Borsäuretrimethylester erhält man eine Verbindung vom Schmelzpunkt 261° (Zers.) (COHN, *P. C. H.* **52**, 484). m-Kresotinsäure gibt beim Kochen mit Tetrachlorkohlenstoff und Kalilauge in Gegenwart von Kupferpulver 5-Oxy-1-methyl-benzol-dicarbonsäure-(2.4) (ZELTNER, LANDAU, D. R. P. 258887; *C.* **1913** I, 1641; *Frdl.* **11**, 208). Überführung in einen Gerbstoff durch Einw. von Formaldehyd und konz. Schwefelsäure: Deutsch-Koloniale Gerb- und Farbstoff-Ges., D. R. P. 293866; *C.* **1916** II, 620; *Frdl.* **12**, 597. Verwendung zur Darstellung nachchromierbarer Triphenylmethanfarbstoffe: BAYER & Co., D. R. P. 243086; *C.* **1912** I, 623; *Frdl.* **10**, 230. — $NH_4C_8H_7O_3$. Nadeln. Löslich in Methanol, Alkohol und Aceton, schwer löslich in Essigester, unlöslich in Äther und Benzol (MCMASTER, WRIGHT, *Am. Soc.* **40**, 684). Zersetzt sich leicht an feuchter Luft, langsamer beim Erhitzen auf 100°. — $TiCl(C_8H_7O_3)_3 + HCl$. *B.* Aus 3 Mol m-Kresotinsäure und 1 Mol $TiCl_4$ in Äther (ROSENHEIM, *B.* **48**, 452). Purpurrote Krystalle. Liefert beim Erhitzen die Verbindung $Ti(C_8H_6O_3)_2$ (ziegelrotes Pulver; löslich in Alkohol mit gelber Farbe) (Ro.).

CO_2H / $\cdot OH$ / CH_3 (Strukturformel)

2-Acetoxy-4-methyl-benzoesäure, Acetyl-m-kresotinsäure $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 234)*. Geschwindigkeit der Verseifung durch Wasser bei 100°: ANSCHÜTZ, MOTSCHMANN, *A.* **392**, 120.

5-Methyl-2-carboxy-phenoxyessigsäure, 4-Methyl-salicylsäure-O-essigsäure $C_{10}H_{10}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus m-Kresotinsäure, Chloressigsäure

und Natronlauge auf dem Wasserbad (R. MEYER, DUCZMAL, *B.* **46**, 3375). — Krystalle (aus Wasser). F: 164—165°. — Gibt mit Eisenchlorid eine gelbe Fällung.

2-Acetoxyacetoxy-4-methyl-benzoesäure $C_{12}H_{12}O_6$ = $CH_3\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von m-Kresotinsäure mit Acetylglykolsäurechlorid in Benzol in Gegenwart von Dimethylanilin (BAYER & Co., D. R. P. 283538; *C.* **1915** I, 1033; *Frdl.* **12**, 675). — F: 108°.

2-Oxy-4-methyl-benzoesäuremethylester, m-Kresotinsäure-methylester $C_9H_{10}O_3$ = $HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (*S. 235*). Kp_{760}: 242—244° (korr.) (GUILLAUMIN, *Bl.* [4] **7**, 377). D^0: 1,1621; $D^{15,2}$: 1,1483. $n_D^{15,2}$: 1,5378.

2-Oxy-4-methyl-benzoesäureäthylester, m-Kresotinsäure-äthylester $C_{10}H_{12}O_3$ = $HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (*S. 235*). Kp_{11}: 133°; D_4^{20}: 1,0950 (v. AUWERS, MICHAELIS, *B.* **47**, 1296).

2-Oxy-4-methyl-benzoesäure-[4-nitro-benzylester], m-Kresotinsäure-[4-nitro-benzylester] $C_{15}H_{13}O_5N$ = $HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Man kocht m-kresotinsaures Natrium mit p-Nitro-benzylbromid in verd. Alkohol (LYONS, REID, *Am. Soc.* **39**, 1737). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 174,5—175°.

2-Oxy-4-methyl-benzoesäure-methoxymethylester $C_{10}H_{12}O_4$ = $HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus m-kresotinsaurem Natrium und Chlordimethyläther unterhalb 50° (BAYER & Co., D. R. P. 269335; *C.* **1914** I, 508; *Frdl.* **11**, 904). — Öl. Kp_5: 125—131°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Spaltet beim Erwärmen mit Wasser oder Mineralsäuren Formaldehyd ab.

2-Oxy-4-methyl-benzoesäurephenacylester, m-Kresotinsäure-phenacylester $C_{16}H_{14}O_4$ = $HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von m-kresotinsaurem Natrium mit Phenacylbromid in verd. Alkohol (RATHER, REID, *Am. Soc.* **41**, 83). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 116,5°.

5-Chlor-2-oxy-4-methyl-benzoesäure, Chlor-m-kresotinsäure $C_8H_7O_3Cl$ = $HO\cdot C_6H_2Cl(CH_3)\cdot CO_2H$ (*S. 236*). *B.* Man erhitzt das Natriumsalz des 4-Chlor-m-kresols in Kohlendioxyd-Atmosphäre auf 160 175° (v. WALTHER, ZIPPER, *J. pr.* [2] **91**, 380; J. D. RIEDEL, D. R. P. 275093; *C.* **1914** II, 97; *Frdl.* **12**, 682). In geringer Menge aus Bis-[4-chlor-3-methyl-phenyl]-carbonat beim Erhitzen mit trocknem Natriumäthylat im Wasserstoffstrom auf 215° (v. W., DEMMELMEYER, *J. pr.* [2] **92**, 114). Man leitet Chlor in eine Suspension von m-Kresotinsäure in Eisessig, Benzol oder Aceton ein (v. W., Z., *J. pr.* [2] **91**, 382). — Blätter oder Prismen (aus Alkohol), Blätter (aus Chloroform), Nadeln (aus Wasser oder Eisessig). F: 205° (J. D. R.), 206—207° (v. W., Z.). Schmeckt bitter. Ist sublimierbar und mit überhitztem Wasserdampf flüchtig (v. W., Z.). Leicht löslich in Methanol und Äther, schwer in kaltem Alkohol, Chloroform, Benzol und kaltem Eisessig, unlöslich in Petroläther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff (v. W., Z.). 100 cm^3 der gesättigten wäßrigen Lösung enthalten bei 12° 0,012 g, bei 21° 0,014 g Chlor-m-kresotinsäure (v. W., Z.). — Gibt in essigsaurer Lösung beim Behandeln mit Salpetersäure 4-Chlor-6-nitro-m-kresol (GIBBS, ROBERTSON, *Soc.* **105**, 1890). — Wird, per os eingenommen, vom Menschen als Schwefelsäureester (s. S. 102) im Harn ausgeschieden (SIEBURG, *Bio. Z.* **53**, 261). — Baktericide Wirkung: S. — Chlor-m-kresotinsäure gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine blauviolette Färbung (v. W., Z.). — Salze: v. WALTHER, ZIPPER, *J. pr.* [2] **91**, 384. —$NaC_8H_6O_3Cl$. Blättchen (aus Alkohol). Schmeckt bitter. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 314.

5-Chlor-2-methoxy-4-methyl-benzoesäure $C_9H_9O_3Cl$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_2Cl(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Methylesters (S. 102) mit Natronlauge (v. WALTHER, ZIPPER, *J. pr.* [2] **91**, 396). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 130°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Salze: v. W., Z.

5-Chlor-2-äthoxy-4-methyl-benzoesäure $C_{10}H_{11}O_3Cl$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_2Cl(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Methylesters (S. 102) mit Natronlauge (v. W., Z., *J. pr.* [2] **91**, 397). — Wurde nicht rein erhalten. Gelbliche Blättchen (aus Alkohol), Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff oder Wasser). F: 143°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Petroläther, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform.

5-Chlor-2-propyloxy-4-methyl-benzoesäure $C_{11}H_{13}O_3Cl$ = $C_2H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_2Cl(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Methylesters (S. 102) mit siedender wäßrig-alkoholischer Natronlauge (v. W., Z., *J. pr.* [2] **91**, 398). — Prismen (aus Tetrachlorkohlenstoff oder Wasser). F: 112°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Wasser und in Petroläther.

5 - Chlor - 2 - isopropyloxy - 4 - methyl - benzoesäure $C_{11}H_{13}O_3Cl = (CH_3)_2CH \cdot O \cdot C_6H_2Cl(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Methylesters (s. u.) (v. WALTHER, ZIPPER, *J. pr.* [2] **91**, 398). — Prismen (aus Wasser oder Ligroin). F: 121°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Wasser und Ligroin in der Kälte.

5-Chlor-2-butyloxy-4-methyl-benzoesäure $C_{12}H_{15}O_3Cl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_2Cl(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Methylesters (s. u.) (v. W., Z., *J. pr.* [2] **91**, 398). — Nadeln (aus Ligroin). F: 96,5°. Schwer löslich in Wasser und Ligroin in der Kälte, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff.

5-Chlor-2-isoamyloxy-4-methyl-benzoesäure $C_{13}H_{17}O_3Cl = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_2Cl(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Methylesters (s. u.) (v. W., Z., *J. pr.* [2] **91**, 399). — Blättchen (aus Ligroin). F: 94°. Schwer löslich in Wasser und Ligroin in der Kälte und in Petroläther, leicht in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

5-Chlor-2-acetoxy-4-methyl-benzoesäure $C_{10}H_9O_4Cl = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2Cl(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Chlor-2-oxy-4-methyl-benzoesäure und Acetylchlorid bei 70—80° (v. WALTHER, ZIPPER, *J. pr.* [2] **91**, 404). — Etwas bitter schmeckende Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform). F: 146° (v. W., Z.). Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer löslich in kaltem Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff (v. W., Z.). — Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt (v. W., Z.). — Verhalten gegen Enzyme: SIEBURG, *Bio. Z.* **53**, 264.

Schwefelsäure-[4-chlor-5-methyl-2-carboxy-phenylester] $C_8H_7O_6ClS = HO_3S \cdot O \cdot C_6H_2Cl(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Erscheint im Harn des Menschen nach peroraler Eingabe von 5-Chlor-2-oxy-4-methyl-benzoesäure (SIEBURG, *Bio. Z.* **53**, 262). Aus dem Natriumsalz der 5-Chlor-2-oxy-4-methyl-benzoesäure beim Behandeln mit konz. Kalilauge und Kaliumpyrosulfat (S.). — Säulen. F: oberhalb 200° (Zers.).

5-Chlor-2-oxy-4-methyl-benzoesäuremethylester $C_9H_9O_3Cl = HO \cdot C_6H_2Cl(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Suspension von 5-Chlor-2-oxy-4-methyl-benzoesäure in Methanol (v. WALTHER, ZIPPER, *J. pr.* [2] **91**, 389). — Blättchen (aus Methanol). F: 55°. Ist mit überhitztem Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Benzol und Petroläther, schwer in Methanol und Ligroin in der Kälte.

5 - Chlor - 2 - methoxy - 4 - methyl - benzoesäuremethylester $C_{10}H_{11}O_3Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2Cl(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt die Natriumverbindung des 5-Chlor-2-oxy-4-methyl-benzoesäuremethylesters mit Methyljodid im Rohr auf höchstens 130° (v. W., Z., *J. pr.* [2] **91**, 392). Man erwärmt 5-Chlor-2-oxy-4-methyl-benzoesäure in alkal. Lösung mit Dimethylsulfat (v. W., Z.). — Gelbliche Nadeln (aus Methanol). F: 53—54°. Kp_{14}: 160°.

5 - Chlor - 2 - äthoxy - 4 - methyl - benzoesäuremethylester $C_{11}H_{13}O_3Cl = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_2Cl(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt die Natriumverbindung des 5-Chlor-2-oxy-4-methyl-benzoesäuremethylesters mit Äthyljodid im Rohr auf 110—117° (v. W., Z., *J. pr.* [2] **91**, 394). — Gelbliche Nädelchen (aus verd. Methanol). F: 54°. Kp_{11}: 170°. Leicht löslich in Methanol, Äther, Chloroform, Petroläther und Ligroin.

5 - Chlor - 2 - propyloxy - 4 - methyl - benzoesäuremethylester $C_{12}H_{15}O_3Cl = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_2Cl(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt die Natriumverbindung des 5-Chlor-2-oxy-4-methyl-benzoesäuremethylesters mit Propylbromid im Rohr auf 125—135° (v. WALTHER, ZIPPER, *J. pr.* [2] **91**, 394). — Öl. Kp_{24}: 188°.

5 - Chlor - 2 - isopropyloxy - 4 - methyl - benzoesäuremethylester $C_{12}H_{15}O_3Cl = (CH_3)_2CH \cdot O \cdot C_6H_2Cl(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt die Natriumverbindung des 5-Chlor-2-oxy-4-methyl-benzoesäuremethylesters mit Isopropyljodid im Rohr auf 140—150° (v. W., Z., *J. pr.* [2] **91**, 395). — Fast farbloses Öl. Kp_{19}: 173°.

5-Chlor-2-butyloxy-4-methyl-benzoesäuremethylester $C_{13}H_{17}O_3Cl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_2Cl(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt die Natriumverbindung des 5-Chlor-2-oxy-4-methyl-benzoesäuremethylesters mit Butyljodid im Rohr auf 140—150° (v. W., Z., *J. pr.* [2] **91**, 395). — Öl. Kp_{20}: 194°.

5-Chlor-2-isobutyloxy-4-methyl-benzoesäuremethylester $C_{13}H_{17}O_3Cl = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_2Cl(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen der Natriumverbindung des 5-Chlor-2-oxy-4-methyl-benzoesäuremethylesters mit Isobutylbromid im Einschlußrohr (v. W., Z., *J. pr.* [2] **91**, 395). — Prismen. Kp_{14}: 187°.

5-Chlor-2-isoamyloxy-4-methyl-benzoesäuremethylester $C_{14}H_{19}O_3Cl = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_2Cl(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt die Natriumverbindung des 5-Chlor-2-oxy-4-methyl-benzoesäuremethylesters mit Isoamyljodid im Rohr auf 140—150° (v. WALTHER, ZIPPER, *J. pr.* [2] **91**, 396). — Gelbliches Öl. Kp_{18}: 197°.

5-Chlor-2-oxy-4-methyl-benzoesäureäthylester $C_{10}H_{11}O_3Cl = HO \cdot C_6H_2Cl(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Chlor-2-oxy-4-methyl-benzoesäure mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (v. WALTHER, ZIPPER, *J. pr.* [2] **91**, 390). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 52,5—53°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Petroläther.

5-Chlor-2-oxy-4-methyl-benzoesäurepropylester $C_{11}H_{13}O_3Cl = HO \cdot C_6H_2Cl(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Chlor-2-oxy-4-methyl-benzoesäure mit Propylalkohol und konz. Schwefelsäure (v. WALTHER, ZIPPER, *J. pr.* [2] **91**, 391). — Prismen. F: 21°. Kp_{18}: 168—170°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Petroläther und Pyridin. — Riecht schwach aromatisch.

5-Chlor-2-oxy-4-methyl-benzoesäurephenylester $C_{14}H_{11}O_3Cl = HO \cdot C_6H_2Cl(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Umsetzen von 5-Chlor-2-oxy-4-methyl-benzoylchlorid mit Phenol in Äther oder durch Zufügen von Phosphoroxychlorid zu einer auf 185° erhitzten Mischung von 5-Chlor-2-oxy-4-methyl-benzoesäure und Phenol (v. W., Z., *J. pr.* [2] **91**, 400, 409). — Nadeln (aus Methanol). F: 88°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Chloroform und Petroläther, schwerer in kaltem Benzol, unlöslich in Wasser. Geschwindigkeit der Verseifung durch Natronlauge bei 30°: v. W., Z., *J. pr.* [2] **91**, 403.

5 - Chlor - 2 - oxy - 4 - methyl - benzoesäure - [4 - chlor - 3 - methyl - phenylester] $C_{15}H_{12}O_3Cl_2 = HO \cdot C_6H_2Cl(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Chlor-2-oxy-4-methyl-benzoesäure, 4-Chlor-m-kresol und Phosphoroxychlorid anfangs bei 190°, dann bei 140° (v. W., Z., *J. pr.* [2] **91**, 400). — Mikroskopische Nadeln (aus Methanol). F: 142°. Schwer löslich in Methanol, Alkohol und Ligroin in der Kälte, leicht in Aceton. — Geschwindigkeit der Verseifung durch Natronlauge bei 30°: v. W., Z., *J. pr.* [2] **91**, 403.

5 - Chlor - 2 - oxy - 4 - methyl - benzoesäure - β - naphthylester $C_{18}H_{13}O_3Cl = HO \cdot C_6H_2Cl(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Chlor-2-oxy-4-methyl-benzoesäure und β-Naphthol mit Phosphoroxychlorid auf 180° (v. W., Z., *J. pr.* [2] **91**, 401). — Prismen (aus Aceton). F: 137,5°. Schwer löslich in Methanol und Alkohol in der Kälte, leicht in der Hitze. — Geschwindigkeit der Verseifung durch Natronlauge bei 30°: v. W., Z.

5-Chlor-2-oxy-4-methyl-benzoylchlorid $C_8H_6O_2Cl_2 = HO \cdot C_6H_2Cl(CH_3) \cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen von 5-Chlor-2-oxy-4-methyl-benzoesäure mit Thionylchlorid auf ca. 80° (v. WALTHER, ZIPPER, *J. pr.* [2] **91**, 408). — Nadeln (aus Petroläther). F: 48°. — Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft und beim Erhitzen ziemlich schnell.

5-Chlor-2-oxy-4-methyl-benzamid $C_8H_8O_2NCl = HO \cdot C_6H_2Cl(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in die äther. Lösung des Chlorids (v. WALTHER, ZIPPER, *J. pr.* [2] **91**, 409). — Blättchen (aus Alkohol). F: 239—240°. Leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, unlöslich oder sehr wenig löslich in Wasser, Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther.

5-Brom-2-oxy-4-methyl-benzoesäure, Brom-m-kresotinsäure $C_8H_7O_3Br = HO \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot CO_2H$ *(S. 236)*. *B.* Durch Bromieren von m-Kresotinsäure in Tetrachlorkohlenstoff (v. WALTHER, ZIPPER, *J. pr.* [2] **91**, 388) oder in kaltem Eisessig oder besser durch Bromieren von m-Kresotinsäure-methylester (GIBBS, ROBERTSON, *Soc.* **105**, 1891). — Säulen (aus Alkohol). F: 221° (v. W., Z.). Schwer löslich in kaltem Wasser, Chloroform, Ligroin, kaltem Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, leichter in Alkohol und Äther (v. W., Z.). — Liefert beim Nitrieren in essigsaurer Lösung je nach den Bedingungen 5-Brom-3-nitro-2-oxy-4-methyl-benzoesäure, 4-Brom-2-nitro-m-kresol, 4-Brom-6-nitro-m-kresol oder 2.4-Dinitro-m-kresol (G., R., *Soc.* **105**, 1889, 1890, 1891). — Gibt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung (v. W., Z.). — Salze: v. W., Z., *J. pr.* [2] **91**, 389.

5-Brom-2-acetoxy-4-methyl-benzoesäure $C_{10}H_9O_4Br = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Brom-2-oxy-4-methyl-benzoesäure mit Acetylchlorid auf 70—80° (v. WALTHER, ZIPPER, *J. pr.* [2] **91**, 405). — Blättchen (aus Chloroform). F: 155°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol und Chloroform in der Kälte, leichter in der Wärme, unlöslich in Petroläther und Ligroin.

5-Brom-2-oxy-4-methyl-benzoesäuremethylester $C_9H_9O_3Br = HO \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Neben geringen Mengen 5-Brom-2-methoxy-4-methyl-benzoesäuremethylester beim Erhitzen von 5-Brom-2-oxy-4-methyl-benzoesäure mit Natriummethylat und Dimethylsulfat in Methanol (v. WALTHER, ZIPPER, *J. pr.* [2] **91**, 393). — Nadeln (aus Methanol). F: 48°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in kaltem Wasser.

5 - Brom - 2 - methoxy - 4 - methyl - benzoesäuremethylester $C_{10}H_{11}O_3Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge neben 5-Brom-2-oxy-4-methyl-benzoesäuremethylester beim Erhitzen von 5-Brom-2-oxy-4-methyl-benzoesäure mit Natriummethylat und Dimethylsulfat in Methanol (v. WALTHER, ZIPPER, *J. pr.* [2] **91**, 392). — Blättchen (aus verd. Methanol). F: 45—46°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in kaltem Wasser.

3.5-Dibrom-2-methoxy-4-methyl-benzoesäure $C_9H_8O_3Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6HBr_2(CH_3) \cdot CO_2H$ *(S. 237)*. *B.* Beim Schütteln von 3.5-Dibrom-2-oxy-4-methyl-benzoesäure in alkal.

Lösung mit Dimethylsulfat in der Kälte (Fries, *A.* **372**, 228). Beim Kochen von α.α-Dibrom-γ-methoxy-β-[3.5-dibrom-2-methoxy-4-methyl-phenyl]-α-propylen (Ergw. Bd. VI, S. 466) mit Salpetersäure (D: 1,1) (F., *A.* **372**, 227). — F: 196°. Leicht löslich in Eisessig.

3.5-Dibrom-2-methoxy-4-methyl-benzoesäuremethylester $C_{10}H_{10}O_3Br_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6HBr_2(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen der vorangehenden Verbindung mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung auf 50—60° (Fries, *A.* **372**, 228). — Prismen (aus Petroläther). F: 55°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

5-Nitro-2-oxy-4-methyl-benzoesäure, Nitro-m-kresotinsäure $C_8H_7O_5N = HO\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 237)*. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-p-xylenol mit Permanganat in alkal. Lösung (Clayton, *Soc.* **97**, 1402). Bei der Oxydation von 6-Nitro-7-methyl-cumarin, 3.6-Dinitro-7-methyl-cumarin, 6-Nitro-4.7-dimethyl-cumarin oder 3.6-Dinitro-4.7-dimethyl-cumarin mit alkal. Permanganat-Lösung (Cl.). — Farblose Nadeln (aus Wasser). F: 212° bis 213° (Cl.). — Liefert bei vorsichtigem Bromieren in der Kälte 3-Brom-5-nitro-2-oxy-4-methyl-benzoesäure (Gibbs, Robertson, *Soc.* **105**, 1891). Bei der Bromierung in Gegenwart von Wasser in der Kälte entsteht als Hauptprodukt 2.6-Dibrom-4-nitro-m-kresol, in der Wärme erhält man beträchtliche Mengen 3.5.6-Tribrom-toluchinon (G., R.).

5-Brom-3-nitro-2-oxy-4-methyl-benzoesäure $C_8H_6O_5NBr = HO\cdot C_6HBr(NO_2)(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Nitrieren von 5-Brom-2-oxy-4-methyl-benzoesäure in kaltem Eisessig (Gibbs, Robertson, *Soc.* **105**, 1891). — Gelbe Krystalle. F: 178°.

3-Brom-5-nitro-2-oxy-4-methyl-benzoesäure $C_8H_6O_5NBr = HO\cdot C_6HBr(NO_2)(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei vorsichtigem Bromieren von 5-Nitro-2-oxy-4-methyl-benzoesäure in der Kälte (Gibbs, Robertson, *Soc.* **105**, 1891). — Fast farblose Krystalle. F: 203°.

15. ***3-Oxy-4-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 3-Oxy-4-methyl-benzoesäure, 3-Oxy-p-toluylsäure*** $C_8H_8O_3$, s. nebenstehende Formel.

[Strukturformel: Benzolring mit CO_2H (oben), $\cdot OH$, CH_3]

3-Methylmercapto-4-methyl-benzoesäure $C_9H_{10}O_2S = CH_3\cdot S\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 3-Methylmercapto-4-methyl-benzonitril mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (Zincke, Rollhäuser, *B.* **45**, 1509). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 169°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Wasser.

3-Methylmercapto-4-methyl-benzonitril $C_9H_9NS = CH_3\cdot S\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CN$. *B.* Beim Behandeln von diazotiertem Methyl-[5-amino-2-methyl-phenyl]-sulfid mit Kaliumkupfercyanür (Zincke, Rollhäuser, *B.* **45**, 1509). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 57—58°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in Wasser.

16. ***4¹-Oxy-4-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 4-Oxymethyl-benzoesäure, 4¹-Oxy-p-toluylsäure*** $C_8H_8O_3 = HO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

4-Äthoxymethyl-benzoesäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 239)*. *B.* Beim Verseifen des 4-Äthoxymethyl-benzoesäureäthylesters (Salkind, Ж. **46**, 509; *C.* **1914** II, 1271). — Krystalle (aus Alkohol). F: 78—79°. — Liefert bei der Oxydation mit 5%iger Permanganat-Lösung Terephthalsäure und Essigsäure. — $AgC_{10}H_{11}O_3$.

4-Äthoxymethyl-benzoesäureäthylester $C_{12}H_{16}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Brommethyl-benzoesäure mit alkoh. Schwefelsäure (Salkind, Ж. **46**, 509; *C.* **1914** II, 1271). — Kp: 277,5—278,5°; Kp_{18}: 163—165°.

Phenyl-[4-cyan-benzyl]-sulfon $C_{14}H_{11}O_2NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus 4-Cyan-benzylchlorid und benzolsulfinsaurem Natrium (Tröger, Beck, *J. pr.* [2] **87**, 309). — Nadeln (aus Alkohol). F: 204,5°.

[4-Chlor-phenyl]-[4-cyan-benzyl]-sulfon $C_{14}H_{10}O_2NClS = C_6H_4Cl\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus 4-Cyan-benzylchlorid und 4-chlor-benzolsulfinsaurem Natrium (Tröger, Beck, *J. pr.* [2] **87**, 309). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148,5°.

p-Tolyl-[4-cyan-benzyl]-sulfon $C_{15}H_{13}O_2NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus 4-Cyan-benzylchlorid und p-toluolsulfinsaurem Natrium (Tröger, Beck, *J. pr.* [2] **87**, 310). — Nadeln (aus Alkohol). F: 211°.

α-Naphthyl-[4-cyan-benzyl]-sulfon $C_{18}H_{13}O_2NS = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus α-naphthalinsulfinsaurem Natrium und 4-Cyan-benzylchlorid (Tröger, Beck, *J. pr.* [2] **87**, 310). — Nadeln (aus Alkohol). F: 162,5°.

[2-Methoxy-phenyl]-[4-cyan-benzyl]-sulfon $C_{15}H_{13}O_3NS = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus 2-methoxy-benzolsulfinsaurem Natrium und 4-Cyan-benzylchlorid (Tröger, Beck, *J. pr.* [2] **87**, 310). — Blättchen (aus Alkohol). F: 121°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

[4-Äthoxy-phenyl]-[4-cyan-benzyl]-sulfon $C_{16}H_{15}O_3NS = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus 4-äthoxy-benzolsulfinsaurem Natrium und 4-Cyan-benzylchlorid (TRÖGER, BECK, *J. pr.* [2] **87**, 310). — Nadeln (aus Alkohol). F: 164°.

3. Oxy-carbonsäuren $C_9H_{10}O_3$.

1. ***β-[2-Oxy-phenyl]-propionsäure, 2-Oxy-hydrozimtsäure, Hydro-o-cumarsäure, Melilotsäure*** $C_9H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 241). B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-hydrozimtsäure mit 50%iger Natronlauge auf 245—250° (MEYER, BEER, LASCH, *M.* **34**, 1670; KINZLBERGER & Co., D. R. P. 276667; *C.* **1914** II, 445; *Frdl.* **12**, 562). — Zur Überführung in das Lacton (Syst. No. 2463) durch Erhitzen vgl. M., B., L. Die Umwandlung in das Lacton gelingt auch durch Einw. von Thionylchlorid (LASCH, *M.* **34**, 1660).

β-[2-Methoxy-phenyl]-propionsäure $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 241).* Krystalle (aus Benzin). F: 87—89° (v. AUWERS, *A.* **415**, 159).

β-[2-Propyloxy-phenyl]-propionsäure $C_{12}H_{16}O_3 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Propyläthercumarsäure (S. 122) oder Propyläthercumarinsäure (S. 125) durch Behandeln mit Natriumamalgam auf dem Wasserbad (STOERMER, *B.* **44**, 647). — Krystalle (aus Ligroin). F: 63°.

β-[2-Methoxy-phenyl]-propionsäuremethylester $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 242). B.* Beim Behandeln von β-[2-Methoxy-phenyl]-propionsäure mit Methanol und Schwefelsäure (v. AUWERS, *A.* **415**, 159). — Kp_{12}: 142,5—143°. $D_4^{18,4}$: 1,0954. $n_\alpha^{18,4}$: 1,5085; $n_D^{18,4}$: 1,513; $n_\beta^{18,4}$: 1,5232; $n_\gamma^{18,4}$: 1,5325.

β-[5-Brom-2-oxy-phenyl]-propionsäure $C_9H_9O_3Br = HO\cdot C_6H_3Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Diese Konstitution kommt der im *Hptw. (S. 243)* als β-[x-Brom-2-oxy-phenyl]-propionsäure aufgeführten Verbindung zu (LASCH, *M.* **34**, 1662) [1]). — *B.* Aus Melilotsäure und Brom in Schwefelkohlenstoff-Lösung im Sonnenlicht (L., *M.* **34**, 1662). Beim Einleiten von Bromdampf in Hydrocumarin (Syst. No. 2463) bei 170—200° und Behandeln der Reaktionsflüssigkeit mit Wasserdampf (L., *M.* **34**, 1660). Durch Behandeln von 6-Brom-cumarin in sehr verd. Alkohol mit Natriumamalgam bei 40—60° (L., *M.* **34**, 1663). — Krystalle (aus Benzol). F: 142°. Färbt sich im Licht und an der Luft schwach rosa.

α.β-Dibrom-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure $C_{10}H_{10}O_3Br_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$ *(S. 243).* Zur Bildung aus Methyläthercumarinsäure (S. 125) und Brom in Schwefelkohlenstoff vgl. STOERMER, FRIEMEL, *B.* **44**, 1843 Anm. 1. — Beim Schmelzen mit Phenol entsteht nicht 3-[4-Oxy-phenyl]-cumaran, sondern neben wenig 4'-Oxy-2-methoxy-stilben vorwiegend β-Brom-α-[4-oxy-phenyl]-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure, die beim Behandeln mit Sodalösung in 4'-Oxy-2-methoxy-stilben übergeht (ST., FR., *B.* **44**, 1838, 1843). Liefert beim Umsetzen mit m-Kresol auf dem Wasserbad β-[2-Methoxy-phenyl]-α.β-bis-[4-oxy-2-methyl-phenyl]-propionsäure, 3-Brom-7-methyl-4-[2-methoxy-phenyl]-3.4-dihydro-cumarin (Syst. No. 2514), 7-Methyl-4-[2-methoxy-phenyl]-cumarin (Syst. No. 2515) und andere Produkte (ST., FR., *B.* **44**, 3256).

α.β-Dibrom-β-[5-nitro-2-methoxy-phenyl]-propionsäuremethylester $C_{11}H_{11}O_5NBr_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Methyläther des 5-Nitro-cumarsäuremethylesters oder des 5-Nitro-cumarinsäuremethylesters und Brom in Schwefelkohlenstoff (CLAYTON, *Soc.* **97**, 2110). — Nadeln (aus Alkohol). F: 126°.

α.β-Dibrom-β-[5-nitro-2-äthoxy-phenyl]-propionsäuremethylester $C_{12}H_{13}O_5NBr_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Äthyläther des 5-Nitro-cumarsäuremethylesters oder des 5-Nitro-cumarinsäuremethylesters und Brom in Schwefelkohlenstoff (CLAYTON, *Soc.* **97**, 2110). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125°.

β-[2-Mercapto-phenyl]-propionsäure, 2-Mercapto-hydrozimtsäure $C_9H_{10}O_2S = HS\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von 2-Mercapto-zimtsäure mit Natriumamalgam in schwach alkalischer Lösung (CHMELEWSKY, FRIEDLÄNDER, *B.* **46**, 1907). — Nadeln (aus Wasser). F: 118°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure in ein mit Wasserdampf flüchtiges, angenehm aromatisch riechendes Öl (Thiohydrocumarin?) über, aus dem man durch Kochen mit Natronlauge die Säure zurückerhält.

---

[1]) Die Formulierung als β-[4-Brom-2-oxy-phenyl]-propionsäure in der Arbeit von LASCH beruht auf der irrtümlichen Bezeichnung des als Ausgangsmaterial dienenden Bromcumarins als 7-Brom-cumarin; vgl. jedoch SIMONIS, WENZEL, *B.* **33**, 2327.

2. ***β-[3-Oxy-phenyl]-propionsäure, 3-Oxy-hydrozimtsäure, Hydro-m-cumarsäure*** $C_9H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 244)*. *B.* In geringer Menge neben 3.4-Methylendioxy-hydrozimtsäure bei der Reduktion von 3.4-Methylendioxy-zimtsäure (Syst. No. 2851) mit Natriumamalgam (SALWAY, *Soc.* **97**, 2418). — Nadeln (aus Benzol + Äther). F: 110°. — Beim Erhitzen auf 280—285° entsteht eine Verbindung $C_{18}H_{18}O_5$ (s. u.) (KNAKE, SALKOWSKI, *B.* **49**, 2105); bei der Destillation oder bei kurzem Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 140° erhält man außerdem geringe Mengen 7-Oxy-hydrindon-(1) (K., SALK.; vgl. v. AUWERS, HILLIGER, *B.* **49**, 2410).

Verbindung $C_{18}H_{18}O_5$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Oxy-hydrozimtsäure auf 280—285° (KNAKE, SALKOWSKI, *B.* **49**, 2105). — Zähe hygroskopische Masse. Leicht löslich in absol. Alkohol und Äther, fast unlöslich in kaltem Wasser, Benzol und Ligroin. — Liefert beim Erhitzen mit Wasser 3-Oxy-hydrozimtsäure zurück.

β-[3-Äthoxy-phenyl]-propionsäure $C_{11}H_{14}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Oxy-hydrozimtsäure mit Äthylbromid und alkoh. Natronlauge auf 120° (BAYER & Co., D. R. P. 234852; *C.* **1911** I, 1770; *Frdl.* **10**, 1103). Man reduziert das Natriumsalz der Äthyläther-m-cumarsäure in wäßr. Lösung mit Natriumamalgam (B. & Co.). Man erwärmt diazotierte 3-Amino-hydrozimtsäure mit absol. Alkohol (B. & Co.). — F: 52—53°. Kp_{20}: 205°. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln.

β-[3-Propyloxy-phenyl]-propionsäure $C_{12}H_{16}O_3 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Oxy-hydrozimtsäure mit Propyljodid und alkoh. Natronlauge auf 120° (BAYER & Co., D. R. P. 234852; *C.* **1911** I, 1770; *Frdl.* **10**, 1103). — F: 56—57°. Kp_{15}: 203—204°.

α.β-Dibrom-β-[3-methoxy-phenyl]-propionsäure $C_{10}H_{10}O_3Br_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$. F: 189° (BAYER & Co., D. R. P. 252158; *C.* **1912** II, 1589; *Frdl.* **11**, 946).

α.β-Dibrom-β-[3-methoxy-phenyl]-propionsäure-d-bornylester $C_{20}H_{26}O_3Br_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Man führt α.β-Dibrom-β-[3-methoxy-phenyl]-propionsäure durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Tetrachlorkohlenstoff in das Chlorid über und erwärmt dieses in Benzol-Lösung mit d-Borneol (BAYER & Co., D. R. P. 252158; *C.* **1912** II, 1589; *Frdl.* **11**, 946; I. G.-Farbenind., Priv.-Mitt.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 63—64°.

3. ***β-[4-Oxy-phenyl]-propionsäure, 4-Oxy-hydrozimtsäure, Hydro-p-cumarsäure, Phloretinsäure*** $C_9H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 244)*. *B.* Aus Tyrosin bei der Einw. eines Bacteriums aus der Gruppe der Pyocyaneen (TRAETTA-MOSCA, *G.* **40** I, 94). Aus Phlorrhizin bei der Destillation unter 12—15 mm Druck (PICTET, GOUDET, *Helv.* **2**, 701) oder beim Erwärmen mit Barytwasser (CREMER, SEUFFERT, *B.* **45**, 2568). — Wird bei längerer Einw. des gleichen Bacteriums weiter abgebaut (T.-M.).

β-[4-Methoxy-phenyl]-propionsäure $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 245)*. *B.* Beim Erwärmen von Dihydroyangonin (Syst. No. 2533) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BORSCHE, GERHARDT, *B.* **47**, 2914). — F: 101—102° (MATSUO, *J. biol. Chem.* **35**, 293), 102—103° (GOLDSCHMIEDT, v. FRAENKEL, *M.* **35**, 386), 104—105° (B., GE.). Kp_{15}: 192—194° (B., GE.). — Gibt beim Erhitzen mit Bleirhodanid auf 250° β-[4-Methoxy-phenyl]-propionsäurenitril und eine stickstofffreie, krystallisierte Verbindung vom Schmelzpunkt 123,5° und Kp_{15}: 220° (Go., v. F.). — Nach subcutaner Injektion bei Kaninchen erscheinen im Harn Anissäure und 4-Methoxy-hippursäure (MA.).

β-[4-(Carbomethoxy-oxy)-phenyl]-propionsäure $C_{11}H_{12}O_5 = CH_3\cdot O_2C\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln von Phloretinsäure mit Chlorameisensäuremethylester in verd. Natronlauge bei 0° (E. FISCHER, STRAUSS, *B.* **47**, 321; SONN, *B.* **46**, 4057). — Nadeln oder Tafeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 83—84° (F., ST.), 86—87° (So.). Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol in der Kälte (F., ST.), leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Ligroin (So.).

β-[4-Oxy-phenyl]-propionsäuremethylester, Phloretinsäure-methylester $C_{10}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Phloretinsäure mit Methanol und konz. Schwefelsäure unter Druck auf 80° (E. FISCHER, NOURI, *C.* **1916** II, 1025; *B.* **50**, 614). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). Riecht sehr schwach. F: 40—41°. Kp_{17}: 186—187° (korr.). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. Leicht löslich in Alkalien.

β-[4-Oxy-phenyl]-propionsäureäthylester, Phloretinsäure-äthylester $C_{11}H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 246)*. *B.* Beim Kochen von Phloretinsäure mit Alkohol und Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 233551; *C.* **1911** I, 1334; *Frdl.* **10**, 1231; E. FISCHER,

NOURI, *C.* **1916** II, 1025; *B.* **50**, 614). — Krystalle. F: 43—44° (F., N.), 45° (B. & Co.). Kp_{18}: 193° (korr.) (F., N.); Kp_{13}: 185° (B. & Co.). Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln (B. & Co.).

β-[4-(Carbomethoxy-oxy)-phenyl]-propionsäurechlorid $C_{11}H_{11}O_4Cl = CH_3 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Beim Behandeln von β-[4-(Carbomethoxy-oxy)-phenyl]-propionsäure mit Phosphorpentachlorid in Chloroform (E. FISCHER, STRAUSS, *B.* **47**, 321; vgl. SONN, *B.* **46**, 4057). — Spieße. F: ca. 10—12° (F., S.). $Kp_{0,1}$: ca. 120° (F., S.). Riecht schwach, aber unangenehm (F., S.).

β-[4-Oxy-phenyl]-propionsäureamid, Phloretinsäureamid $C_9H_{11}O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 246)*. *B.* Bei 20-stdg. Erhitzen einer mit Ammoniak gesättigten Lösung des Methylesters in Methanol im Autoklaven auf 100° (E. FISCHER, NOURI, *C.* **1916** II, 1025; *B.* **50**, 615). Bei 5-stdg. Erhitzen des Äthylesters mit 33%igem Ammoniak auf 120° (BAYER & Co., D. R. P. 233551; *C.* **1911** I, 1334; *Frdl.* **10**, 1231). — Prismen (aus Essigester + Chloroform). F: 127—128° (korr.) (F., N.), 125° (B. & Co.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und heißem Wasser, schwer in Äther, Benzol und Chloroform (F., N.; vgl. B. & Co.). Löslich in kalten verdünnten Alkalien (F., N.).

[β-(4-Oxy-phenyl)-propionyl]-glycin $C_{11}H_{13}O_4N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln von β-[4-(Carbomethoxy-oxy)-phenyl]-propionsäurechlorid mit Glykokoll und 2 Mol 1n-Alkali; das Reaktionsprodukt verseift man mit verd. Alkali (SONN, *B.* **46**, 4059). — Prismen (aus Wasser). F: 179° (unkorr.). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol und Aceton, leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in heißem Essigester, fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Petroläther.

β-[4-Methoxy-phenyl]-propionsäureamid $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 246)*. Blättchen (aus Alkohol) oder Nadeln. F: 125—126° (BORSCHE, GERHARDT, *B.* **47**, 2915).

β-[4-Acetoxy-phenyl]-propionsäureamid $C_{11}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Phloretinsäureamid und Essigsäureanhydrid beim Aufbewahren in trocknem Pyridin (E. FISCHER, NOURI, *C.* **1916** II, 1025; *B.* **50**, 615). — Platten (aus Wasser oder Essigester). F: 133—134° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Essigester in der Wärme, schwerer in Xylol, schwer löslich in Äther, sehr schwer in Petroläther.

β-[4-Oxy-phenyl]-propionsäurenitril, Phloretinsäure-nitril $C_9H_9ON = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Durch Verseifung von β-[4-Acetoxy-phenyl]-propionsäurenitril mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (E. FISCHER, NOURI, *B.* **50**, 616). — Prismen (aus Wasser). F: 58—59°. — Leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester und warmem Benzol, schwer in kaltem Petroläther. Leicht löslich in Alkalien. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

β-[4-Methoxy-phenyl]-propionsäurenitril $C_{10}H_{11}ON = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen von β-[4-Methoxy-phenyl]-propionsäure mit Bleirhodanid auf 250° (GOLDSCHMIEDT, v. FRAENKEL, *M.* **35**, 386). Durch Reduktion von Methyläther-p-cumarsäurenitril mit Natriumamalgam (G., v. F.). — Eigentümlich riechendes Öl. Kp: 290—300°; Kp_{15}: 167°; Kp_{11}: 158°.

β-[4-Acetoxy-phenyl]-propionsäurenitril $C_{11}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von β-[4-Acetoxy-phenyl]-propionsäureamid mit Phosphoroxychlorid in Chloroform auf dem Wasserbad (E. FISCHER, NOURI, *C.* **1916** II, 1025; *B.* **50**, 616). — Öl. Läßt sich im Hochvakuum destillieren. — Liefert bei der Kondensation mit Phloroglucin in Äther in Gegenwart von Chlorwasserstoff und Zinkchlorid das (nicht isolierte) Imid des Phloretins (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 735).

α.β-Dichlor-β-[4-acetoxy-phenyl]-propionsäure $C_{11}H_{10}O_4Cl_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Acetyl-p-cumarsäure in Schwefelkohlenstoff (PFEIFFER, *B.* **47**, 1764). — Blättchen oder Täfelchen (aus Benzol). F: 158—162° (Zers.). — Spaltet beim Aufbewahren allmählich Chlorwasserstoff und Essigsäure ab. Gibt beim Erwärmen mit Pyridin α-Chlor-4-acetoxy-zimtsäure.

α.β-Dibrom-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäure $C_{10}H_{10}O_3Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ *(S. 246)*. *B.* Aus Methyläther-p-cumarsäure und Brom in Schwefelkohlenstoff unter Eiskühlung im Dunkeln (MANCHOT, *A.* **387**, 281). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 160°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin.

α.β-Dibrom-β-[3-nitro-4-methoxy-phenyl]-propionsäure $C_{10}H_9O_5NBr_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ *(S. 247)*. *B.* Aus 3-Nitro-4-methoxy-zimtsäure (F: 247°) und Brom in Eisessig (JOHNSON, KOHMANN, *Am. Soc.* **37**, 166). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 178—179°.

4. *β-Oxy-β-phenyl-propionsäure, β-Phenyl-hydracrylsäure, β-Oxy-hydrozimtsäure* $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

a) ***Linksdrehende β-Oxy-β-phenyl-propionsäure*** $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 248)*. *B.* Findet sich im Harn von Katzen nach subcutaner Injektion von inakt. β-Oxy-β-phenyl-propionsäureamid (DAKIN, *J. biol. Chem.* **6**, 241; **8**, 35). Nach Injektion von benzoylessigsaurem Natrium im Harn von Katzen (DAKIN, *J. biol. Chem.* **9**, 126) oder von Hunden (FRIEDMANN, *Bio. Z.* **27**, 119). — Durch Spaltung der inakt. Säure mit Morphin in wäßr. Lösung; das Morphinsalz der linksdrehenden Säure ist in Wasser schwer löslich (MCKENZIE, HUMPHRIES, *Soc.* **97**, 122). Schwächer linksdrehende Präparate wurden erhalten aus (nicht einheitlicher) rechtsdrehender β-Chlor-β-phenyl-propionsäure beim Kochen mit Wasser (MCK., BARROW, *Soc.* **99**, 1925) oder rechtsdrehender β-Brom-β-phenyl-propionsäure bei der Einw. von Wasser, Sodalösung oder Silberoxyd (MCK., H.) und aus d-β-Amino-β-phenyl-propionsäure beim Behandeln mit Natriumnitrit und Schwefelsäure (E. FISCHER, SCHEIBLER, GROH, *B.* **43**, 2028). — Nadeln (aus Benzol). F: 115—116° (MCK., H.; D.). $[\alpha]_D^{17}$: —18,9° (in Alkohol; c = 5,2) (MCK., H.); $[\alpha]_D$: —47,4° (in Äther; c = 2,5) (ERLENMEYER, *Bio. Z.* **97**, 221). Schwer löslich in Benzol (MCK., H.). 1 g β-Oxy-β-phenyl-propionsäure löst sich bei 19,5° in 60,8 cm³ Wasser oder in 108 cm³ Chloroform (ERL.). — Liefert bei Einw. von Thionylchlorid, Destillation des Reaktionsproduktes unter vermindertem Druck und nachfolgendem Behandeln mit wasserhaltigem Äther ein Gemisch von linksdrehender β-Chlor-β-phenyl-propionsäure und Zimtsäure (MCK., B., *Soc.* **99**, 1926). Bei Einw. von rauchender Bromwasserstoffsäure oder von Phosphorpentabromid in Äther-Chloroform-Lösung entsteht teilweise racemisierte rechtsdrehende β-Brom-β-phenyl-propionsäure (MCK., H., *Soc.* **97**, 124, 125). Gibt beim Erhitzen mit Phenylmagnesiumbromid in Äther die in Benzol-Lösung linksdrehende Form des α.γ-Dioxy-α.α.γ-triphenyl-propans (MCKENZIE, MARTIN, *Soc.* **103**, 114). — Morphinsalz. Krystalle. F: ca. 206° (Zers.); schwer löslich in Wasser (MCK., H.).

Methylester $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit Methanol und Chlorwasserstoff (MCKENZIE, MARTIN, *Soc.* **103**, 114). — $[\alpha]_D$: —17,0° (in Alkohol; c = 4,6). — Gibt mit Methylmagnesiumjodid linksdrehendes β.δ-Dioxy-β-methyl-δ-phenyl-butan, mit Benzylmagnesiumchlorid linksdrehendes β.δ-Dioxy-α.δ-diphenyl-β-benzyl-butan.

Äthylamid $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und Äthylamin (MCKENZIE, MARTIN, RULE, *Soc.* **105**, 1588). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 108—109°. $[\alpha]_D^{15,5}$: —26,2° (in Alkohol; c = 4). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform, schwer löslich in Benzol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff.

b) ***Rechtsdrehende β-Oxy-β-phenyl-propionsäure*** $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 249)*. *B.* Durch Spaltung der inakt. Säure mit Morphin in wäßr. Lösung (MCKENZIE, HUMPHRIES, *Soc.* **97**, 122). Schwach rechtsdrehende Präparate erhält man beim Kochen von linksdrehender β-Chlor-β-phenyl-propionsäure mit Wasser (MCK., BARROW, *Soc.* **99**, 1926) oder beim Behandeln von l-β-Amino-β-phenyl-propionsäure mit Natriumnitrit und Schwefelsäure (E. FISCHER, SCHEIBLER, GROH, *B.* **43**, 2029). — Krystalle (aus Benzol). F: 115—116° (MCK., H.). $[\alpha]_D^{18}$: +19,2° (in Alkohol; c = 5,2) (MCK., H.); $[\alpha]_D$: +10,4° (in Wasser; p = 1,6) (ERLENMEYER, *Bio. Z.* **97**, 223); $[\alpha]_D$: +47,4° (in Äther; c = 2,5) (E., *Bio. Z.* **97**, 221). Bei 19,5° löst sich 1 g in 60,4 cm³ Wasser oder 108 cm³ Chloroform (E.). — Liefert bei der Einw. von rauchender Salzsäure unter starker Kühlung oder bei Einw. von Phosphorpentachlorid unter starker Kühlung bei nachfolgendem Behandeln mit wasserhaltigem Äther unter teilweiser Racemisierung l-β-Chlor-β-phenyl-propionsäure (MCK., B., *Soc.* **99**, 1923, 1924). Bei der Einw. von rauchender HBr unter Kühlung entsteht unter teilweiser Racemisierung linksdrehende β-Brom-β-phenyl-propionsäure (MCK., H., *Soc.* **97**, 124). Bei Einw. von Thionylchlorid, Destillation des Reaktionsproduktes unter vermindertem Druck und nachfolgendem Behandeln mit wasserhaltigem Äther erhält man teilweise racemisierte rechtsdrehende β-Chlor-β-phenyl-propionsäure und Zimtsäure (MCK., B., *Soc.* **99**, 1925). Gibt beim Erhitzen mit Phenylmagnesiumbromid in Äther die in Benzol-Lösung rechtsdrehende Form des α.γ-Dioxy-α.α.γ-triphenyl-propans (MCKENZIE, MARTIN, *Soc.* **103**, 113).

Methylester $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit Methanol und Chlorwasserstoff (MCKENZIE, HUMPHRIES, *Soc.* **97**, 125; MCK., MARTIN, *Soc.* **103**, 114). — D_4^t und Oberflächenspannung eines Präparats von $[\alpha]_D$: +14,1° (in Alkohol; c = 4,7): SMITH, *Soc.* **105**, 1709. Höchste beobachtete Drehung: $[\alpha]_D$: +17,4° (in Alkohol; c = 4,6) (MCK., M.). — Liefert bei der Einw. von rauchender Bromwasserstoffsäure oder von Phosphorpentabromid in Chloroform in der Kälte unter

teilweiser Racemisierung linksdrehenden β-Brom-β-phenyl-propionsäuremethylester (McK., H., *Soc.* **97**, 125). Gibt mit Methylmagnesiumjodid rechtsdrehendes β.δ-Dioxy-β-methyl-δ-phenyl-butan (McK., M., *Soc.* **103**, 115).

Amid $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Methylester und Ammoniak unter Druck (McKenzie, Martin, Rule, *Soc.* **105**, 1588). — Nadeln (aus Benzol). F: 105—106°. $[\alpha]_D^{15}$: +38,4° (in Alkohol; c = 4,4). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Äther, schwer löslich in kaltem Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

c) ***Inakt. β-Oxy-β-phenyl-propionsäure*** $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 249)*. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung der β-Oxy-α-hydroxymercuri-β-phenyl-propionsäure (Syst. No. 2354) in Natronlauge (Biilmann, *B.* **43**, 576). — Krystalle (aus Benzol). 1 g löst sich bei 19,5° in 27 cm³ Wasser oder in 36,9 cm³ Chloroform (Erlenmeyer, *Bio. Z.* **97**, 222). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser und wäßr. Borsäure-Lösungen bei 25°: Böeseken, Kalshoven, *R.* **37**, 135. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,88 \times 10^{-5}$ (Böe., K.), $4,08 \times 10^{-5}$ (Anschütz, Motschmann, *A.* **392**, 123). — Liefert beim Erwärmen mit Phenylmagnesiumbromid in Äther α.γ-Dioxy-α.α.γ-triphenyl-propan (McKenzie, Martin, *Soc.* **103**, 114).

β-Methoxy-β-phenyl-propionsäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung von β-Methoxy-β-phenyl-propionsäuremethylester (Schrauth, Schoeller, Struensee, *B.* **44**, 1434). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkal. Lösung der β-Methoxy-α-hydroxymercuri-β-phenyl-propionsäure (Syst. No. 2354) (Schr., Schoe., St.) oder des Methylesters der β-Methoxy-α-acetoxymercuri-β-phenyl-propionsäure (Syst. No. 2354) (Biilmann, *A.* **388**, 672). — Blättchen von eigentümlichem Geruch (aus Ligroin). F: 98° (Schr., Schoe., St.), 98,8—99° (B.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Essigester, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, löslich in Äther, Petroläther und Ligroin in der Wärme (Schr., Schoe., St.). Löst sich bei 21° in 276 Tln. Wasser (B.).

β-Äthoxy-β-phenyl-propionsäure $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkal. Lösung der β-Äthoxy-α-hydroxymercuri-β-phenyl-propionsäure (Syst. No. 2354) (Schrauth, Schoeller, Struensee, *B.* **44**, 1435). — Blättchen (aus Ligroin). F: 75°. Löslich in organischen Lösungsmitteln und in heißem Wasser. — Liefert bei kurzem Aufkochen mit Salzsäure Zimtsäure.

β-Propyloxy-β-phenyl-propionsäure $C_{12}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung. — Blättchen (aus Wasser). F: 59° (Schrauth, Schoeller, Struensee, *B.* **44**, 1435). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

β-Isopropyloxy-β-phenyl-propionsäure $C_{12}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH[O \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Analog der β-Äthoxy-Verbindung (s. o.). — Blättchen (aus Ligroin). F: 73° (Schrauth, Schoeller, Struensee, *B.* **44**, 1436).

β-Isobutyloxy-β-phenyl-propionsäure $C_{13}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CH[O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Analog der β-Äthoxy-Verbindung (s. o.). — Blättchen (aus Ligroin). F: 67,5° (Schrauth, Schoeller, Struensee, *B.* **44**, 1436).

β-Phenoxy-β-phenyl-propionsäure $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von inakt. β-Brom-β-phenyl-propionsäure mit Phenol in Benzol-Lösung auf 85—90° (Bogert, Marcus, *Am. Soc.* **41**, 100). — Nadeln (aus Benzol). F: 150—151° (korr.).

β-Acetoxy-β-phenyl-propionsäure $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 250)*. Krystalle (aus Xylol). F: 100—101° (Anschütz, Motschmann, *A.* **392**, 112). — Geschwindigkeit der Verseifung durch Wasser bei 100°: A., M.

β-Oxy-β-phenyl-propionsäuremethylester $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Zähes Öl. Kp_{17-18}: 158—161° (McKenzie, Martin, *Soc.* **103**, 114; Smith, *Soc.* **105**, 1709). D_4^t: 1,1547 (1—0,0007807 t) (zwischen 22° und 84°) (Sm.). Oberflächenspannung: Sm. — Gibt mit Methylmagnesiumjodid β.δ-Dioxy-β-methyl-δ-phenyl-butan, mit Phenylmagnesiumbromid α.γ-Dioxy-α.α.γ-triphenyl-propan (McK., M.).

β-Methoxy-β-phenyl-propionsäuremethylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man sättigt die warme alkoh. Lösung des β-Methoxy-α-acetoxymercuri-β-phenyl-propionsäuremethylesters nacheinander mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff (Schrauth, Schoeller, Struensee, *B.* **44**, 1433). — Stechend riechendes Öl. Kp: 253° (korr.).

β-Äthoxy-β-phenyl-propionsäuremethylester $C_{12}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man leitet nacheinander Ammoniak und Schwefelwasserstoff in die warme alkoholische Lösung des β-Äthoxy-α-acetoxymercuri-β-phenyl-propionsäuremethylesters ein

(SCHRAUTH, SCHOELLER, STRUENSEE, *B.* **44**, 1434). — Fast farblose Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp: 256° (korr.).

β-Oxy-β-phenyl-propionsäureäthylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 250).* Öl. Kp_{15-16}: 160° (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 324).

β-Oxy-β-phenyl-propionsäureamid $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 250).* *B.* Zur Bildung aus β-Brom-β-phenyl-propionsäure (DAKIN, *C.* **1909** II, 641) vgl. DAKIN, *J. biol. Chem.* **8**, 35. Aus β-Oxy-β-phenyl-propionsäuremethylester und wäßr. Ammoniak unter Druck (MCKENZIE, MARTIN, RULE, *Soc.* **105**, 1587). — F: 122° (McK., M., R.).

β-Oxy-β-phenyl-propionsäurehydrazid $C_9H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus β-Brom-β-phenyl-propionsäure und Hydrazinhydrat in absol. Alkohol (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 321). Aus β-Oxy-β-phenyl-propionsäureäthylester und Hydrazinhydrat beim Erhitzen ohne Lösungsmittel (D., *J. pr.* [2] **96**, 324) oder in Alkohol (SCHROETER, D. R. P. 220852; *C.* **1910** I, 1470; *Frdl.* **10**, 1310). — Nadeln (aus Wasser). F: 158° (D.), 161° (SCH.). Unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin, löslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser (D.). Unlöslich in Alkalien, löslich in verd. Salzsäure (D.). — Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure Hydrazin und Zimtsäure (D., *J. pr.* [2] **96**, 325).

β-Oxy-β-phenyl-propionsäure-benzalhydrazid $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Oxy-β-phenyl-propionsäurehydrazid beim Schütteln mit Benzaldehyd in Wasser (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 324). — Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 179—180°.

β-Oxy-β-phenyl-propionsäureazid $C_9H_9O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Beim Behandeln von β-Oxy-β-phenyl-propionsäurehydrazid mit Natriumnitrit und Salzsäure (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 326; vgl. SCHROETER, D. R. P. 220852; *C.* **1910** I, 1470; *Frdl.* **10**, 1310). — Zersetzliches gelbliches Öl. — Verpufft in der Flamme (D.). Liefert beim Erwärmen in Benzol-Lösung 5-Phenyl-oxazolidon-(2) (Syst. No. 4278) (SCHR.; vgl. a. D.). Beim Kochen mit verd. Natronlauge und nachfolgenden Erhitzen mit verd. Schwefelsäure erhält man Zimtsäure und Stickstoffwasserstoffsäure (D.).

α-Chlor-β-oxy-β-phenyl-propionsäure, α-Chlor-β-phenyl-β-milchsäure $C_9H_9O_3Cl = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CHCl \cdot CO_2H$ *(S. 250).* *B.* Durch Einw. von nascierender unterchloriger Säure auf Kaliumcinnamat (RASSOW, BURMEISTER, *J. pr.* [2] **84**, 483). — Die wasserfreie Verbindung ist dimorph; beim Entwässern des Monohydrats durch Aufbewahren über konz. Schwefelsäure, 1/2-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad oder 14-tägiges Erwärmen auf 50° entsteht die metastabile Form vom Schmelzpunkt 86° (R., B., *J. pr.* [2] **84**, 476, 485), 94° (SMITH, *Ph. Ch.* **81**, 371); an trockner Luft geht die metastabile Form in die stabile Form vom Schmelzpunkt 102—103° (R., B.), 103,5° (SM.) über, die man auch beim Umkrystallisieren des Monohydrats aus wasserfreiem Chloroform erhält. Das Monohydrat schmilzt bei 56—57° (R., B.), 55,5° (SM.). — Kinetik der Chlorwasserstoff-Abspaltung unter der Einw. von Alkalien, Calciumhydroxyd und Bariumhydroxyd bei 25°: SM. Gibt beim Umsetzen mit wäßr. Methylaminlösung β-Methylamino-α-oxy-β-phenyl-propionsäure (KNOOP, *B.* **52**, 2269). Die von FOURNEAU (*Bl.* [4] **1**, 550, 553, 557) durch Einw. von Methylamin, Dimethylamin bezw. Diäthylamin auf den Äthylester der α-Chlor-β-oxy-β-phenyl-propionsäure neben dem Methylamid, Dimethylamid bezw. Diäthylamid dieser Säure erhaltenen Verbindungen sind als Derivate der β-Amino-α-oxy-β-phenyl-propionsäure aufzufassen (KNOOP, *B.* **52**, 2268; OESTERLIN, *C.* **1929** II, 1398; vgl. a. *Hptw. Bd. XIV, S. 624, 625*). — $NH_4C_9H_8O_3Cl$. Blättchen. F: 185° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Chloroform (R., B.).

α-Chlor-β-acetoxy-β-phenyl-propionsäure $C_{11}H_{11}O_4Cl = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CHCl \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit Acetylchlorid (KNOOP, *B.* **52**, 2269). — Prismen (aus Essigsäure). F: 131°.

β-Mercapto-β-phenyl-propionsäure, β-Mercapto-hydrozimtsäure $C_9H_{10}O_2S = C_6H_5 \cdot CH(SH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von β-Mercapto-zimtsäure mit Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur (E. FISCHER, BRIEGER, *B.* **47**, 2475). — Blättchen (aus Wasser). F: 111,5—112,5°. Beginnt im Hochvakuum bei 56° zu sublimieren. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, schwer in Petroläther, sehr leicht in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und warmem Benzol. Zeigt beim Kochen mit Wasser einen unangenehmen, ziemlich durchdringenden Geruch. — Wird durch Eisenchlorid in wäßr. Lösung zu Bis-[α-phenyl-β-carboxy-äthyl]-disulfid oxydiert.

Bis-[α-phenyl-β-carboxy-äthyl]-disulfid $C_{18}H_{18}O_4S_2 = [HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot S-]_2$. *B.* Bei der Oxydation von β-Mercapto-β-phenyl-propionsäure mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung (E. FISCHER, BRIEGER, *B.* **47**, 2476). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 146—147° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Essigester, schwerer in Benzol und Chloroform, sehr wenig in Petroläther.

5. *α-Oxy-β-phenyl-propionsäure, β-Phenyl-milchsäure, Benzylglykolsäure, α-Oxy-hydrozimtsäure* $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende α-Oxy-β-phenyl-propionsäure*** $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus rechtsdrehender α-Brom-β-phenyl-propionsäure durch Erhitzen mit Wasser oder Natronlauge, durch Erhitzen mit Silberoxyd, Quecksilberoxyd oder Calciumcarbonat und Wasser oder durch Erhitzen des Silbersalzes mit Wasser auf 100° (McKenzie, Wren, *Soc.* **97**, 1358). Durch Erhitzen der linksdrehenden Form (s. u.) mit Phosphorpentachlorid und Kochen des Reaktionsproduktes mit Calciumcarbonat und Wasser (McK., Wr., *Soc.* **97**, 1359). Man spaltet die inakt. Form (S. 112) über das Morphinsalz; das Morphinsalz der rechtsdrehenden Form ist in Wasser schwerer löslich als das der linksdrehenden Form (McK., Wr., *Soc.* **97**, 1356). Beim Behandeln von d-Phenylalanin mit Bariumnitrit und verd. Schwefelsäure (Suwa, *H.* **72**, 130). Aus dl-Phenylalanin bei der Vergärung durch den Schimmelpilz Oidium lactis (Ehrlich, Jacobsen, *B.* **44**, 894). — Bei der Durchblutung einer überlebenden Hundeleber mit Hundeblut, dem eine Lösung von Benzylglyoxal und Ammoniumbicarbonat zugesetzt ist (Dakin, Dudley, *J. biol. Chem.* **18**, 44). Bei der Einw. von wäßr. Hundeleber-Extrakt auf Benzylglyoxal (Da., Du.). — Nadeln oder Stäbchen (aus Wasser). F: 124° (E., J.), 124—125° (McK., Wr.), 124—126° (Da., Du.). $[\alpha]_D$: +24,8° (in Wasser; c = 0,9) (Da., Du.); $[\alpha]_D^{20}$: +22,2° (in Wasser; p = 2,2) (E., J.); $[\alpha]_D^{13,5}$: +22,8° (in Wasser; c = 2,6); $[\alpha]_D^{17}$: +18,5° (in Alkohol; c = 3,5) (McK., Wr.). Leicht löslich in heißem Wasser, Methanol, Alkohol, Aceton, heißem Benzol (McK., Wr.), Äther (S.) und Essigester (E., J.), schwer löslich in Chloroform, sehr wenig in Petroläther und Schwefelkohlenstoff (E., J.). — Geht beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Kochen des Reaktionsproduktes mit Calciumcarbonat und Wasser in die linksdrehende Form über (McK., Wr., *Soc.* **97**, 1359).

Äthylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln der Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (McKenzie, Barrow, *Soc.* **99**, 1921). — Nadeln (aus Petroläther). F: 46—47°; Kp_{20}: 152—154°; D_4^{17}: 1,105 (unterkühlt); $[\alpha]_D^{17}$: +7,6° (unterkühlt); $[\alpha]_D^{18,5}$: —4,8° (in Alkohol; c = 6,1); $[\alpha]_D^{17,5}$: +22,5° (in Benzol; c = 4), +13,6° (in Aceton; c = 4,3) (McK., B.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol (McK., B.). — Gibt mit Äthylmagnesiumjodid rechtsdrehendes β.γ-Dioxy-γ-äthyl-α-phenyl-pentan, mit Benzylmagnesiumchlorid die in Aceton rechtsdrehende Form des β.γ-Dioxy-α.δ-diphenyl-β-benzyl-butans (McK., Martin, *Soc.* **103**, 118).

Amid $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von Ammoniak auf den Äthylester (McKenzie, Martin, Rule, *Soc.* **105**, 1588). — Blättchen (aus Benzol). F: 112—113°. $[\alpha]_D^{20}$: +81,4° (in Alkohol; c = 2,1). — Beim Kochen mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid in Äther entsteht in Aceton rechtsdrehendes Benzyl-benzoyl-carbinol.

Äthylamid $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Umsetzen von rechtsdrehendem α-Oxy-β-phenyl-propionsäureäthylester mit Äthylamin (McKenzie, Martin, Rule, *Soc.* **105**, 1589). — Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 56—56,5°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther.

b) ***Linksdrehende α-Oxy-β-phenyl-propionsäure*** $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus linksdrehender α-Brom-β-phenyl-propionsäure beim Erhitzen mit Wasser auf 100° (McKenzie, Wren, *Soc.* **97**, 1358) oder durch Einw. von wäßr. Ammoniak, neben anderen Produkten (Senter, Drew, Martin, *Soc.* **113**, 159). Beim Erhitzen der rechtsdrehenden Form (s. o.) mit Phosphorpentachlorid und Kochen des Reaktionsproduktes mit Calciumcarbonat und Wasser (McK., Wr., *Soc.* **97**, 1359). Durch Spalten der inakt. Form (S. 112) mit Morphin (McK., Wr., *Soc.* **97**, 1356). Durch Behandeln von l-Phenylalanin mit salpetriger Säure (Suwa, *H.* **72**, 129; Dakin, Dudley, *J. biol. Chem.* **18**, 46). — Findet sich im Harn des Menschen nach Eingabe von inakt. α-Oxy-β-phenyl-propionsäure (S., *H.* **72**, 126). — Nadeln (aus Wasser). F: 124—125° (McK., Wr.). $[\alpha]_D^{17}$: —18,7° (in Alkohol; c = 2,9) (McK., Wr.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther (S.). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Kochen des Reaktionsproduktes mit Calciumcarbonat und Wasser rechtsdrehende α-Oxy-β-phenyl-propionsäure (McK., Wr., *Soc.* **97**, 1359). Gibt beim Erhitzen mit Phenylmagnesiumbromid in Äther linksdrehendes α.β-Dioxy-α.α.γ-triphenyl-propan (McK., Martin, *Soc.* **103**, 117).

Methylester $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von l-α-Oxy-β-phenyl-propionsäure mit Methanol und Chlorwasserstoff (McKenzie, Martin, *Soc.* **103**, 117). — Nadeln (aus Alkohol). F: 47,5—48,5°. Kp_{17}: 155°. Leicht löslich in Aceton und Benzol. $[\alpha]_D^{18,5}$: +6,4° (in Alkohol; c = 3,1); $[\alpha]_D^{19,5}$: —8,5° (in Aceton; c = 3,9); $[\alpha]_D^{19}$: —12,1° (in Benzol; c = 3,1). — Gibt mit Methylmagnesiumjodid linksdrehendes β.γ-Dioxy-β-methyl-δ-phenyl-butan.

Äthylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. F: 46—47°. Kp_{28}: 159—160°. $[\alpha]_D^{18}$: —22,6° (in Benzol; c = 4) (McKenzie, Barrow, *Soc.* **99**, 1922). — Einw. von Phosphorpentachlorid und von Thionylchlorid: McK., B.

c) ***Inakt. α-Oxy-β-phenyl-propionsäure*** $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ *(S. 256)*. *B.* Beim Behandeln von α-Hydrazino-β-phenyl-propionsäure mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure unter Kühlung (Darapsky, *J. pr.* [2] **96**, 308). — Reindarstellung durch Zersetzung des Kupfersalzes mit Wasserstoff bei 210°: Erdmann, D. R. P. 217846; *C.* **1910** I, 701; *Frdl.* **10**, 92. — Krystalle (aus Chloroform oder Benzol). F: 97—98° (D.), 96° (Böeseken, Kalshoven, *R.* **37**, 158). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser und wäßr. Borsäure-Lösungen bei 25°: B., K. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,93\times10^{-4}$ (Anschütz, Motschmann, *A.* **392**, 123), $1,89\times10^{-4}$ (B., K.). — Nach Eingabe an Menschen findet sich im Harn linksdrehende α-Oxy-β-phenyl-propionsäure (Suwa, *H.* **72**, 127).

Inakt. α-Acetoxy-β-phenyl-propionsäure $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von inakt. α-Oxy-β-phenyl-propionsäure mit Acetylchlorid (Anschütz, Motschmann, *A.* **392**, 110). — Krystalle (aus Chloroform + Ligroin). F: 72°. Ist im Hochvakuum unzersetzt destillierbar. — Geschwindigkeit der Verseifung durch Wasser bei 100°: A., M.

Inakt. α-Oxy-β-phenyl-propionsäureäthylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 256)*. Liefert mit Phenylmagnesiumbromid α.β-Dioxy-α.α.γ-triphenyl-propan (McKenzie, Martin, Rule, *Soc.* **105**, 1590).

Inakt. α-Oxy-β-phenyl-propionsäureamid $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Ammoniak auf (nicht näher beschriebenen) inakt. α-Oxy-β-phenyl-propionsäuremethylester in Alkohol (McKenzie, Martin, Rule, *Soc.* **105**, 1588). — Blättchen (aus Benzol). F: 111—112°. Löslich in Alkohol und Wasser, schwer löslich in Benzol. — Liefert beim Erwärmen mit Phenylmagnesiumbromid in Äther Benzyl-benzoyl-carbinol und α.β-Dioxy-α.α.γ-triphenyl-propan.

Inakt. α-Oxy-β-[3-chlor-phenyl]-propionsäure $C_9H_9O_3Cl = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 3-Chlor-phenylbrenztraubensäure mit Natriumamalgam (Flatow, *H.* **64**, 386). — Blättchen. F: 125°.

Inakt. α-Oxy-β-[4-chlor-phenyl]-propionsäure $C_9H_9O_3Cl = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von inakt. α-Amino-β-[4-chlor-phenyl]-propionsäure mit Natriumnitrit und Salzsäure bei 0° (Friedmann, Maase, *Bio. Z.* **27**, 104). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 85—87°. Sehr leicht löslich in absol. Alkohol, Äther und Essigester, schwer löslich in Petroläther und in kaltem Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Wasser.

Inakt. α-Mercapto-β-phenyl-propionsäure, α-Mercapto-hydrozimtsäure $C_9H_{10}O_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(SH)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Ammoniak auf α-Äthylxanthogen-β-phenyl-propionsäure (s. u.) in Alkohol (Biilmann, Madsen, *A.* **402**, 339). Bei der Reduktion von α-Mercapto-zimtsäure mit Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur (E. Fischer, Brieger, *B.* **47**, 2477). — Nadeln (aus Petroläther). F: 48—49° (F., Br.), 46° (Bii., M.). Kp_{11-12}: 184—187° (Bii., M.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (Bii., M.), löslich in Petroläther (F., Br.), schwer löslich in Wasser (Bii., M.). — Oxydation mit Eisenchlorid: F., Br. Die wäßr. Lösung des Natriumsalzes gibt mit einer Cuprisalzlösung das Cuprosalz der α-Mercapto-β-phenyl-propionsäure und Bis-[β-phenyl-α-carboxy-äthyl]-disulfid (Bii., M.). Bei der Oxydation mit Jod entsteht Bis-[β-phenyl-α-carboxy-äthyl]-disulfid (Bii., M.).

Inakt. α-Äthylxanthogen-β-phenyl-propionsäure, α-Äthylxanthogen-hydrozimtsäure $C_{12}H_{14}O_3S_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(S\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-β-phenyl-propionsäure und Kaliumxanthogenat in alkal. Lösung (Biilmann, Madsen, *A.* **402**, 338). Man läßt 2 Mol Kaliumxanthogenat auf Benzylbrommalonsäure in alkal. Lösung einwirken und säuert das Reaktionsgemisch nach längerem Aufbewahren an; die neben anderen Produkten entstandene Äthylxanthogen-benzylmalonsäure spaltet leicht Kohlendioxyd ab (Bii., M., *A.* **402**, 336). — Krystalle (aus Äther). F: 89—90°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Eisessig, schwer in Wasser. — Liefert beim Behandeln mit konz. Ammoniak in Alkohol α-Mercapto-β-phenyl-propionsäure und Xanthogenamid.

Bis-[β-phenyl-α-carboxy-äthyl]-disulfid $C_{18}H_{18}O_4S_2 = [C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot S—]_2$. *B.* Aus α-Mercapto-β-phenyl-propionsäure durch Oxydation mit Jod (Biilmann, Madsen, *A.* **402**, 340). Durch Einw. eines Cuprisalzes auf das Natriumsalz der α-Mercapto-β-phenyl-propionsäure in wäßr. Lösung, neben dem Cuprosalz dieser Säure (B., M.). — Krystalle. F: 105—107°.

6. *α-Oxy-α-phenyl-propionsäure, α-Phenyl-milchsäure, Methyl-phenyl-glykolsäure, α-Oxy-hydratropasäure, Atrolactinsäure* $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende α-Oxy-α-phenyl-propionsäure, d-Atrolactinsäure*** $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus der inakt. Säure durch Umkrystallisieren des Salzes mit Chinin aus Alkohol (McKenzie, Clough, *Soc.* **97**, 1019) oder des Salzes mit l-α-Phenäthylamin aus Wasser (Smith, *J. pr.* [2] **84**, 738). Ein schwach rechtsdrehendes Präparat erhält man bei Einw. von Silbernitrat oder Silberoxyd und Wasser auf linksdrehende α-Chlor-α-phenyl-propionsäure (McK., Cl., *Soc.* **97**, 1022, 2567). — Prismen (aus Wasser). F: 116,5—117° (unter Wasserabgabe) (Sm.), 116—117° (McK., Cl., *Soc.* **97**, 1020). In 1 l Wasser lösen sich bei 18° 52,0 g, bei 25° 64,3 g, bei 30° 76,2 g d-Atrolactinsäure (Sm.). $[\alpha]_D^{10,5}$: +37,7° (in Alkohol; c = 3,5) (McK., Cl.); $[\alpha]_D^{13}$: +51,5° (in Wasser; c = 2,1); $[\alpha]_D^{20}$: +50,5° (in Wasser; c = 2,1) (Sm.). — Liefert bei der Einw. von Thionylchlorid rechtsdrehende α-Chlor-α-phenyl-propionsäure (McK., Cl., *Soc.* **97**, 1021), bei der Einw. von Phosphorpentachlorid unter teilweiser Racemisierung linksdrehendes α-Chlor-α-phenyl-propionsäurechlorid (McK., Cl., *Soc.* **97**, 2568). — $KC_9H_9O_3 + 2H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (Sm.). — $Ca(C_9H_9O_3)_2 + 3^1/_2H_2O$. Tafeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser (Sm.). — $Ba(C_9H_9O_3)_2 + {}^1/_2H_2O$. Sehr leicht löslich in kaltem, schwer in warmem Wasser (Sm.). — l-α-Phenäthylaminsalz $C_9H_{10}O_3 + C_8H_{11}N$. Krystalle (aus Wasser). Die bei 20° gesättigte wäßrige Lösung zeigt α_D: +2° 15′ (l = 10 cm) (Sm.). — Chininsalz. Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 216° (Zers.) (McK., Cl., *Soc.* **97**, 1020).

b) ***Linksdrehende α-Oxy-α-phenyl-propionsäure, l-Atrolactinsäure*** $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus der inakt. Säure durch Umkrystallisieren des Morphinsalzes aus Wasser (McKenzie, Clough, *Soc.* **97**, 1018). Man scheidet aus der inakt. Säure die rechtsdrehende Komponente als l-α-Phenäthylaminsalz ab, bindet die in der Mutterlauge verbleibende linksdrehende Säure an d-α-Phenäthylamin und krystallisiert das entstandene Salz aus Wasser um (Smith, *J. pr.* [2] **84**, 740). Ein schwach linksdrehendes Präparat erhält man bei der Einw. von Silberoxyd oder Silbernitrat und Wasser auf rechtsdrehende α-Chlor-α-phenyl-propionsäure (McK., Cl., *Soc.* **97**, 1023, 2568). — Nadeln (aus Benzol oder Wasser). F: 116—117° (McK., Cl., *Soc.* **97**, 1018), 116° (Sm.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und heißem Benzol, löslich in Wasser (McK., Cl.). $[\alpha]_D^{13,8}$: —37,7° (in Alkohol; c = 3,4); $[\alpha]_D^{14,5}$: —53,8° (in Wasser; c = 0,7) (McK., Cl.); $[\alpha]_D^{20}$: —52,0° (in Wasser; c = 2) (Sm.). — Liefert bei der Einw. von Salzsäure (D: 1,2) inakt. α-Chlor-α-phenyl-propionsäure (McK., Cl., *Soc.* **97**, 1020). Beim Aufbewahren mit Thionylchlorid erhält man linksdrehende α-Chlor-α-phenyl-propionsäure (McK., Cl., *Soc.* **97**, 1021); erhitzt man zum Schluß auf 80°, so entsteht das Chlorid dieser Säure (McK., Cl., *Soc.* **97**, 2566). Beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid entsteht unter teilweiser Racemisierung rechtsdrehendes α-Chlor-α-phenyl-propionsäurechlorid (McK., Cl., *Soc.* **97**, 2567). — $AgC_9H_9O_3$ (McK., Cl., *Soc.* **97**, 1018). — d-α-Phenäthylaminsalz $C_9H_{10}O_3 + C_8H_{11}N$. Krystalle (aus Wasser). Die bei 20° gesättigte wäßrige Lösung zeigt α_D: —2° 17′ (l = 10 cm) (Sm.). — Morphinsalz. Prismen (aus Wasser) (McK., Cl., *Soc.* **97**, 1018).

Äthylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln der linksdrehenden α-Oxy-α-phenyl-propionsäure mit alkoh. Schwefelsäure (McKenzie, Clough, *Soc.* **97**, 2569). — Öl. Kp_{12}: 127°. D_4^{19}: 1,097. $[\alpha]_D^{19}$: —26,7°. — Liefert beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid rechtsdrehenden α-Chlor-α-phenyl-propionsäureäthylester.

c) ***Inakt. α-Oxy-α-phenyl-propionsäure, dl-Atrolactinsäure*** $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ *(S. 259)*. *B.* Neben Acetophenon und Oxalsäure bei der Oxydation der beiden Formen des β.ε-Dioxy-β.ε-diphenyl-γ-hexins mit Kaliumpermanganat (Dupont, *C. r.* **150**, 1524; *A. ch.* [8] **30**, 532). Durch 1-stdg. Erwärmen des Amids (S. 114) mit ca. 5%iger Salzsäure oder Schwefelsäure auf dem Wasserbad (Staudinger, Ruzicka, *A.* **380**, 291). {Aus Acetophenoncyanhydrin .... (Tiemann, Köhler, *B.* **14**, 1980)}; vgl. dazu Smith, *J. pr.* [2] **84**, 735; McKenzie, Clough, *Soc.* **101**, 393 Anm.; McK., Wood, *Soc.* **115**, 834. Aus den opt.-akt. α-Chlor-α-phenyl-propionsäuren bei Einw. von Wasser oder Alkalien (McK., Cl., *Soc.* **97**, 1022). — In 1 l Wasser lösen sich bei 18° 17,04 g, bei 25° 21,17 g, bei 30° 25,65 g Atrolactinsäure (Sm.). Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25°: Sm. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,41 \times 10^{-4}$ (Sm.). — Liefert bei der Destillation unter vermindertem Druck im Quarzkolben Atropasäure (McK., Wood, *Soc.* **115**, 834). Wasserfreie Atrolactinsäure gibt beim Erhitzen auf 140—160° in CO_2-Atmosphäre dl-α-Isatropasäure (Ergw. Bd. IX, S. 416), beim Erhitzen auf 200° entsteht daneben dl-β-Isatropasäure (Smith, *C.* **1919** I, 835). Liefert in wäßr. Lösung beim Belichten mit Sonnenlicht in Gegenwart von Ferrisalzen Acetophenon (Benrath, *A.* **382**, 226). Atro-

lactinsäure gibt mit Thionylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur α-Chlor-α-phenyl-propionsäure, bei 100° deren Chlorid (McKenzie, Clough, *Soc.* **97**, 1021). Beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid erhält man die Chloride der α-Chlor-α-phenyl-propionsäure, β-Chlor-α-phenyl-propionsäure (isoliert als p-Toluidid, Syst. No. 1687) und der α.β-Dichlor-α-phenyl-propionsäure; aus dem Destillations-Rückstand der Rohchloride läßt sich durch Umsetzen mit p-Toluidin das Di-p-toluidid der dl-α-Isatropasäure isolieren (St., R., *A.* **380**, 284 Anm. 3, 294). — Salze: Smith, *J. pr.* [2] **84**, 737. — $NaC_9H_9O_3 + 2H_2O$. Tafeln. Leicht löslich. — $KC_9H_9O_3 + 2H_2O$. Tafeln. Leicht löslich. — $Mg(C_9H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich. Gibt das Krystallwasser im Exsiccator langsam ab. — $Ca(C_9H_9O_3)_2 + 2C_9H_{10}O_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol oder Eisessig). F: 216° (Zers.). Sehr wenig löslich in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser. — $Sr(C_9H_9O_3)_2 + 4H_2O$. Prismen. Löslich in Wasser.

Amid, Atrolactinsäureamid $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Verseifung des Nitrils mit rauchender Salzsäure in der Kälte (Staudinger, Ruzicka, *A.* **380**, 291). — Blättchen (aus Dichloräthylen). F: 101—102°. Leicht löslich in Wasser. — Liefert bei längerer Einw. von Acetophenon und konz. Salzsäure 2.5-Dimethyl-2.5-diphenyl-oxazolidon-(4)(?).

Nitril, Atrolactinsäurenitril, Acetophenoncyanhydrin $C_9H_9ON = C_6H_5\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CN$ *(S. 260)*. *B.* Zur Bildung aus Acetophenon und Blausäure vgl. Staudinger, Ruzicka, *A.* **380**, 289; Smith, *J. pr.* [2] **84**, 733; McKenzie, Clough, *Soc.* **101**, 393; McK., Wood, *Soc.* **115**, 833. — Nicht rein dargestellt. — Bei 1-tägigem Aufbewahren mit rauchender Salzsäure erhält man neben viel Acetophenon hauptsächlich Atrolactinsäureamid sowie geringere Mengen der freien Säure und 2.5-Dimethyl-2.5-diphenyl-oxazolidon-(4)(?) (St., R.).

7. ***β-Oxy-α-phenyl-propionsäure, α-Phenyl-hydracrylsäure, β-Oxy-hydratropasäure, Tropasäure*** $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende Tropasäure, d-Tropasäure*** $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CO_2H$ *(S. 261)*. Nadeln oder Schuppen (aus Wasser), Nadeln (aus Benzol). F: 128—129° (McKenzie, Wood, *Soc.* **115**, 839), 129—130° (korr.) (King, *Soc.* **115**, 490). Schwer löslich in Benzol (McK., W.). $[\alpha]_D^{19}$: +72,2° (in Alkohol; c = 2,7), +80,2° (in Wasser; c = 1,5), +83,8° (in Aceton; c = 2,2) (McK., W.); $[\alpha]_D$: +81,6° (in Wasser; c = 1), +71,8° (in absol. Alkohol; c = 2,5) (K.). — Chininsalz $C_9H_{10}O_3 + C_{20}H_{24}O_2N_2$. Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 186—187° (Ladenburg, Hundt, *B.* **22**, 2591), 190—191° (McKenzie, Wood, *Soc.* **115**, 839), 195,5—196,5° (korr.) (K., *Soc.* **115**, 488). $[\alpha]_D$: —114° (in 95%ig. Alkohol; c = 1) (K.). 100 cm³ der alkoh. Lösung enthalten bei 13° ca. 0,55 g (McK., W.).

Äthylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der d-Tropasäure beim Behandeln mit Äthyljodid (Gadamer, Kuntze, *J. pr.* [2] **87**, 389). — Dickflüssig. $[\alpha]_D^{14}$: +46,6° (in Alkohol; c = 9). — Wird durch alkoh. Kalilauge in der Kälte völlig inaktiviert.

b) ***Linksdrehende Tropasäure, l-Tropasäure*** $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CO_2H$ *(S. 261)*. *B.* Durch Spalten der inakt. Säure mit Chinidin (King, *Soc.* **115**, 488). Man spaltet die inakt. Säure mit Chinin, bindet die aus den Mutterlaugen des Chininsalzes der d-Tropasäure abgeschiedene Säure an Morphin und zersetzt das entstandene Morphinsalz mit verd. Schwefelsäure (McKenzie, Wood, *Soc.* **115**, 839). — Tafeln (aus Essigester). F: 128—129° (McK., W.), 129—130° (korr.) (K., *Soc.* **115**, 490). $[\alpha]_D^{19}$: —72,5° (in Alkohol; c = 2,6); $[\alpha]_D^{15}$: —79,0° (in Wasser; c = 1,5), —83,3° (in Aceton; c = 1,8) (McK., W.); $[\alpha]_D$: —81,2° (in Wasser; c = 1) (K.). Sehr wenig löslich in kaltem Benzol, leicht in Essigester und Methyläthylketon (K.). — Chininsalz $C_9H_{10}O_3 + C_{20}H_{24}O_2N_2$. Tafeln (aus Alkohol). F: 178° (Ladenburg, Hundt, *B.* **22**, 2591), 189—190° (korr.) (K.). Leicht löslich in verd. Alkohol (L., H.; K.). $[\alpha]_D$: —140,7° (in 95%igem Alkohol) (K.). — Chinidinsalz $C_9H_{10}O_3 + C_{20}H_{24}O_2N_2$. Prismen mit 1 H_2O (aus 95%igem Alkohol). Schmilzt im Capillarrohr bei 118—120° und zersetzt sich bei 124°; schmilzt auf dem Uhrglas bei 90° und krystallisiert wieder nach Zusatz von Alkohol (K.). Zeigt heliotropfarbene Triboluminescenz. $[\alpha]_D$: +149,1° (in 95%igem Alkohol; c = 1) (K.). Löst sich bei 80° in 1 Tl. 95%igem Alkohol (K.).

Äthylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der l-Tropasäure beim Behandeln mit Äthyljodid (Gadamer, Kuntze, *J. pr.* [2] **87**, 389). — Dickflüssig. $[\alpha]_D^{19}$: —47,5° (in Alkohol; c = 9,9). — Wird durch alkoh. Kalilauge in der Kälte völlig inaktiviert.

c) *Inakt. Tropasäure, dl-Tropasäure* $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$ *(S. 261)*. *B.* Konnte durch Reduktion von α-Chlor-tropasäure mit Zinkstaub und Eisenfeile in konz. Kalilauge (LADENBURG, RÜGHEIMER, *B.* **13**, 379; LA., *A.* **217**, 111) nicht wieder erhalten werden (MCKENZIE, WOOD, *Soc.* **115**, 837; vgl. a. KERR, *Soc.* **1927**, 1945). Der Methylester bezw. Äthylester entsteht bei der Reduktion einer äther. Lösung von Phenylformylessigsäuremethyl (bezw. -äthyl)-ester mit Aluminiumamalgam und Wasser (WISLICENUS, BILHUBER, *B.* **51**, 1238; E. MÜLLER, *B.* **51**, 254; Chem. Werke Grenzach, D. R. P. 302737; *C.* **1918** I, 396; *Frdl.* **13**, 278; vgl. MCKENZIE, WOOD, *Soc.* **115**, 832; v. BRAUN, *B.* **53**, 1409); der Äthylester wurde auch durch Hydrieren von Phenylformylessigsäureäthylester in Alkohol in Gegenwart von Palladiumchlorür erhalten (Ch. W. Gr.); man verseift die Ester durch Erwärmen mit Barytwasser (M.; Ch. W. Gr.) oder durch Kochen mit methylalkoholischer Natronlauge (W., BI.). — *Darst.* Durch Kochen von β-Chlor-hydratropasäure mit verd. Sodalösung (MCKENZIE, WOOD, *Soc.* **115**, 836). — F: 117—118° (M.; W., BI.; Ch. W. Gr.). Absorptionsspektrum in Alkohol: DOBBIE, FOX, *Soc.* **103**, 1194. — Über die Produkte, die beim Erhitzen von Tropasäure auf 160° oder mit konz. Salzsäure auf 180° (LADENBURG, *B.* **12**, 947) entstehen, vgl. SMITH, *J. pr.* [2] **84**, 743. — Einw. auf die Keimung von Samen: SIGMUND, *Bio. Z.* **62**, 305. — $NaC_9H_9O_3$. Krystalle (WI., BI.).

Inakt. β-Oxy-α-phenyl-propionsäuremethylester, dl-Tropasäure-methylester $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln. F: 36,5—37,5°. Kp_{19}: 159—162° (WISLICENUS, BILHUBER, *B.* **51**, 1238).

Inakt. β-Oxy-α-phenyl-propionsäureäthylester, dl-Tropasäure-äthylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 262)*. *B.* s. bei dl-Tropasäure.

dl-Tropasäure-[γ-dimethylamino-propylester] $C_{14}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Acetyl-dl-tropasäurechlorid (WOLFFENSTEIN, MAMLOCK, *B.* **41**, 731) mit salzsaurem γ-Dimethylamino-propylalkohol und Behandeln des Reaktionsproduktes mit kaltem Wasser (v. BRAUN, BRAUNSDORF, RÄTH, *B.* **55**, 1670). — Physiologische Wirkung: WICHURA, *C.* **1919** I, 765.

Inakt. α-Chlor-β-oxy-α-phenyl-propionsäure, α-Chlor-dl-tropasäure $C_9H_9O_3Cl = C_6H_5 \cdot CCl(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$ *(S. 262)*. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisenfeile in alkal. Lösung konnte Tropasäure nicht wieder erhalten werden; aus dem Reaktionsgemisch wurde Atroglycerinsäure (Syst. No. 1107) isoliert (MCKENZIE, WOOD, *Soc.* **115**, 837; vgl. a. KERR, *Soc.* **1927**, 1945).

8. *4-Oxy-3-methyl-phenylessigsäure* $C_9H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel.

[Strukturformel: Benzolring mit $CH_2 \cdot CO_2H$ oben, CH_3 rechts, OH unten]

Nitril $C_9H_9ON = CH_3 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Durch Zufügen von Natriumnitrit-Lösung zu einer siedenden Lösung von 4-Amino-3-methylphenylessigsäurenitril in verd. Schwefelsäure (BARGER, EWINS, *Soc.* **97**, 2256). — Blättchen (aus Benzol). F: 84°. Kp_3: 162—164°. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol β-[4-Oxy-3-methyl-phenyl]-äthylamin.

9. *3-Oxymethyl-phenylessigsäure* $C_9H_{10}O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Brommethyl-phenylessigsäurenitril mit 50%iger Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 150° (GOUGH, THORPE, *Soc.* **115**, 1162). Das Nitril entsteht bei Einw. von feuchtem Silberoxyd auf 3-Brommethyl-phenylessigsäurenitril; man verseift es durch Kochen mit konz. Salzsäure (G., TH.). — Platten (aus verd. Salzsäure). F: 128°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser.

3-Oxymethyl-phenylessigsäurenitril, ω'-Oxy-ω-cyan-m-xylol $C_9H_9ON = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* s. o. bei der Säure. — Angenehm riechendes Öl. Kp_{13}: 145° (GOUGH, THORPE, *Soc.* **115**, 1162). Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck.

3-Äthoxymethyl-phenylessigsäurenitril, ω'-Äthoxy-ω-cyan-m-xylol $C_{11}H_{13}ON = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Beim Behandeln von 3-Brommethyl-phenylessigsäurenitril mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung, zum Schluß auf dem Wasserbad (GOUGH, THORPE, *Soc.* **115**, 1163). — Flüssigkeit. Kp_{12}: 161—162°.

10. *α-Oxy-p-tolylessigsäure, p-Tolylglykolsäure, 4-Methyl-mandelsäure* $C_9H_{10}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ *(S. 263)*. *B.* Durch Anlagerung von Cyanwasserstoff an p-Toluylaldehyd und Verseifen des entstandenen Nitrils (v. AUWERS, *B.* **49**, 2405). — F: 145—146°.

Methylester $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von 4-Methyl-mandelsäure mit Methanol und Schwefelsäure (v. AUWERS, *B.* **49**, 2405). — Krystall-

pulver (aus Petroläther). F: 48—50°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

a - **Äthoxy - p - tolylessigsäureäthylester** $C_{13}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Behandeln von 4-Methyl-mandelsäureäthylester mit Äthylhalogenid in Gegenwart von Silberoxyd (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 256756; *C.* **1913** I, 974; *Frdl.* **11**, 952). — Kp_{25}: 160—165°.

a-**Äthoxy-p-tolylessigsäureamid** $C_{11}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von *a*-Äthoxy-p-tolylessigsäureäthylester mit konz. Ammoniak (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 256756; *C.* **1913** I, 974; *Frdl.* **11**, 952). — F: 130—131°.

a - **Oxy - p - tolylessigsäurenitril, p - Tolylglykolsäurenitril** $C_9H_9ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CN$. *B.* Die Calciumverbindung entsteht beim Schütteln von p-Toluylaldehyd mit Calciumcyanid in wäßr. Lösung (FRANZEN, RYSER, *J. pr.* [2] **88**, 300). — $Ca(C_9H_8ON)_2$. Orangegelbe Krystalle. Löslich in konz. Schwefelsäure mit intensiv blauer Farbe.

a - **Benzoyloxy - p - tolylessigsäurenitril, Benzoyl - p - tolylglykolsäurenitril** $C_{16}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CN) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 263)*. Gibt beim Kochen mit 15%iger Kalilauge eine Verbindung $C_{32}H_{30}O_8$ (Krystalle; F: 122—123°) (DAVIS, *Soc.* **97**, 953).

11. ***6 - Oxy - 2.3 - dimethyl - benzol - carbonsäure-(1), 6-Oxy-2.3-dimethyl-benzoesäure, 5.6-Dimethyl-salicylsäure*** $C_9H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 6-Oxy-2.3-dimethyl-benzaldehyd mit Ätzkali + Ätznatron auf 180° (CLAYTON, *Soc.* **97**, 1405). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 142—143°.

[Formel: Benzolring mit CO_2H, HO, CH_3, CH_3]

12. ***6 - Oxy - 2.4 - dimethyl - benzol - carbonsäure - (1), 6-Oxy-2.4-dimethyl-benzoesäure, 4.6-Dimethyl-salicylsäure*** $C_9H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus der Natriumverbindung des 3.5-Dimethyl-phenols und Kohlendioxyd (BAYER & Co., D. R. P. 254122; *C.* **1913** I, 133; *Frdl.* **11**, 232). — F: 166°. — Verwendung zur Darstellung von Triphenyl-methan-Farbstoffen: B. & Co., D. R. P. 243086, 254122; *C.* **1912** I, 623; **1913** I, 133; *Frdl.* **10**, 230; **11**, 232.

[Formel: Benzolring mit CO_2H, HO, CH_3, CH_3]

6 - Carboxymethylmercapto - 2.4 - dimethyl - benzoesäure $C_{11}H_{12}O_4S = (CH_3)_2C_6H_2(CO_2H) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Umsetzen von diazotierter 6-Amino-2.4-dimethyl-benzoesäure mit Kaliumxanthogenat und Erhitzen des entstandenen Xanthogenats mit Chloressigsäure und Natronlauge (KALLE & Co., D. R. P. 239092; *C.* **1911** II, 1292; *Frdl.* **10**, 488). — Gelbes Krystallpulver. F: 158—159°. — Liefert beim Erhitzen mit ca. 80%iger Schwefelsäure auf 130—140° 4.6.4'.6'-Tetramethyl-thioindigo (K. & Co., D. R. P. 242998; *C.* **1912** I, 455; *Frdl.* **10**, 494).

13. ***5 - Oxy - 1.2 - dimethyl - benzol - carbonsäure - (4), 6-Oxy-3.4-dimethyl-benzoesäure, 4.5-Dimethyl-salicylsäure*** $C_9H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 264)*. *B.* Beim Erhitzen von 6-Oxy-3.4-dimethyl-benzaldehyd mit Ätzkali + Ätznatron auf 180° (CLAYTON, *Soc.* **97**, 1404).

[Formel: Benzolring mit CH_3, CH_3, HO, CO_2H]

2.5-Dinitro-6-oxy-3.4-dimethyl-benzoesäure, 3.6-Dinitro-4.5-dimethyl-salicylsäure $C_9H_8O_7N_2 = (CH_3)_2C_6(NO_2)_2(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 5.8-Dinitro-6.7-dimethyl-cumarin mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung bei 0° (CLAYTON, *Soc.* **97**, 1402). — Nadeln mit $^1/_2$ H_2O (aus Wasser). F: ca. 245° (Zers.).

14. ***2 - Oxy - 3.5 - dimethyl - benzol - carbonsäure - (1), 2-Oxy-3.5 - dimethyl - benzoesäure, 2 - Oxy - mesitylensäure, 3.5 - Dimethyl-salicylsäure*** $C_9H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Benzolring mit CO_2H, OH, CH_3, CH_3]

2-Oxy-3-methyl-5-chlormethyl-benzoesäure $C_9H_9O_3Cl = HO \cdot C_6H_2(CH_3)(CH_2Cl) \cdot CO_2H$. *B.* Aus o-Kresotinsäure und Chlordimethyläther in Gegenwart von rauchender Salzsäure (GEIGY A.G., D. R. P. 236046; *C.* **1911** II, 242; *Frdl.* **10**, 203). — Krystalle (aus Benzol). F: 197°. — Beim Erwärmen mit Wasser entsteht 2-Oxy-3-methyl-5-oxymethyl-benzoesäure und ein Anhydroprodukt dieser Verbindung (unschmelzbares, amorphes weißes Pulver). Liefert mit Diäthylanilin bei 70—100° 4'-Diäthylamino-4-oxy-5-methyl-diphenyl-methan-carbonsäure-(3) (Syst. No. 1911).

4. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{12}O_3$.

1. ***γ-Oxy-γ-phenyl-propan-a-carbonsäure, γ-Oxy-γ-phenyl-buttersäure*** $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

a) ***Linksdrehende γ-Oxy-γ-phenyl-buttersäure*** $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Findet sich im Harn von Menschen und Hunden nach Eingabe von β-benzoyl-propionsaurem Natrium (THIERFELDER, SCHEMPP, *Pflügers Arch. Physiol.* **167** [1917], 280; *C.* **1917** II, 238). — $NaC_{10}H_{11}O_3$. Tafeln. $[\alpha]_D^{18}$: —13,0° (in Wasser; p = 6,3).

b) ***Inakt. γ-Oxy-γ-phenyl-buttersäure*** $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 267). B.* Das Lacton (γ-Phenyl-γ-butyrolacton, Syst. No. 2463) entsteht als Hauptprodukt, wenn man ω-Brom-acetophenon mit Natrium-malonester umsetzt und das Reaktionsgemisch 10 Stdn. mit alkoh. Natronlauge im Autoklaven auf 160° erhitzt (BARBIER, LOCQUIN, *Bl.* [4] **13**, 226). — Erscheint nach Verfütterung an Hunde zum größeren Teil unverändert im Harn; daneben entsteht Phenacetursäure (KNOOP, OESER, *H.* **89**, 147).

Äthylester $C_{12}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 267). B.* Durch Kochen von γ-Phenyl-γ-butyrolacton mit Thionylchlorid in Benzol und Behandeln des Reaktionsproduktes mit absol. Alkohol (BARBIER, LOCQUIN, *Bl.* [4] **13**, 228). — Kp_{17}: 158° bis 160°.

α.β-Dibrom-γ-oxy-γ-phenyl-buttersäure $C_{10}H_{10}O_3Br_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$(?). *B.* Aus γ-Oxy-γ-phenyl-crotonsäure(?) und Brom in Chloroform (BOUGAULT, *J. Pharm. Chim.* [7] **8** [1913], 397). — F: 157°.

2. ***α-Oxy-γ-phenyl-propan-α-carbonsäure, α-Oxy-γ-phenyl-buttersäure, β-Benzyl-milchsäure*** $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Findet sich im Harn von Hunden nach subcutaner Injektion von α-Oxo-γ-phenyl-buttersäure, nach Verfütterung von inakt. α-Amino-γ-phenyl-buttersäure (KNOOP, KERTESS, *H.* **71**, 256, 259) und nach Verfütterung von δ-Benzyl-lävulinsäure oder δ-Benzal-lävulinsäure (KNOOP, OESER, *H.* **89**, 146). — Nadeln (aus Benzol). F: 114° (KN., K.). Sublimiert bei vorsichtigem Erwärmen (KN., K.). $[\alpha]_D$: +12,9° (in 0,2 n-Natronlauge; c = 3,5) (KN., K.).

b) Inakt. Form *(S. 268). B.* Beim Kochen von β-Phenäthyl-glyoxal mit 1n-Natronlauge (DAKIN, DUDLEY, *Soc.* **105**, 2462). — F: 104—105° (D., D.). — Nach Verfütterung an Hunde wird im Harn die Acetylverbindung der rechtsdrehenden α-Amino-γ-phenyl-buttersäure ausgeschieden (KNOOP, *H.* **67**, 500; KN., KERTESS, *H.* **71**, 261 Anm. 1).

3. ***β-Oxy-β-phenyl-propan-α-carbonsäure, β-Oxy-β-phenyl-buttersäure, β-Oxy-β-methyl-hydrozimtsäure*** $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 268).* Über Umwandlung der Ester in die Ester der niedrigerschmelzenden β-Methyl-zimtsäure s. diese *(Hptw., Bd. IX, S. 614*; Ergw. Bd. IX, S. 254).

Methylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzen von Acetophenon mit Bromessigsäuremethylester und Zink in Benzol (v. AUWERS, *A.* **413**, 272). — Kp_{12}: 135—140°.

Äthylester $C_{12}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetophenon, Bromessigester und Zink in Benzol (LINDENBAUM, *B.* **50**, 1271). — Fast farbloses Öl. Kp_{15}: 146—147°.

β-Oxy-β-[4-chlor-phenyl]-buttersäure, 4-Chlor-β-oxy-β-methyl-hydrozimtsäure $C_{10}H_{11}O_3Cl = C_6H_4Cl \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht beim Umsetzen von 4-Chlor-acetophenon mit Bromessigester und Zink in Benzol; man verseift ihn mit Alkali (v. BRAUN, HEIDER, *B.* **49**, 1272). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 109°. Sehr wenig löslich in Wasser.

Äthylester $C_{12}H_{15}O_3Cl = C_6H_4Cl \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei der Säure. — Öl. Kp_{18}: 176° (v. BRAUN, HEIDER, *B.* **49**, 1271). — Liefert beim Erhitzen mit Ameisensäure und nachfolgenden Verseifen höherschmelzende und niedrigerschmelzende 4-Chlor-β-methyl-zimtsäure.

4. ***α-Oxy-α-phenyl-propan-α-carbonsäure, α-Oxy-α-phenyl-buttersäure, Äthyl-phenyl-glykolsäure*** $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot CO_2H$.

a) Linksdrehende Form. *B.* Aus der inakt. Form durch Umkrystallisieren des Salzes mit d-α-Phenäthylamin aus Wasser (SMITH, *J. pr.* [2] **84**, 745). — $[\alpha]_D^{18}$: —14° (in Wasser; c = 0,7). — d-α-Phenäthylaminsalz $C_{10}H_{12}O_3 + C_8H_{11}N$. Tafeln (aus Wasser).

b) Inakt. Form *(S. 269). B.* Man schüttelt Propiophenon mit Kaliumcyanid in Eisessig und verseift das Reaktionsprodukt erst mit Chlorwasserstoff in Äther und dann mit Natronlauge (SMITH, *J. pr.* [2] **84**, 744). — F: 132,5° (korr.). 1 Liter Wasser löst bei Zimmertemperatur ca. 6 g.

5. *α-[4-Oxy-phenyl]-propan-β-carbonsäure, β-[4-Oxy-phenyl]-isobuttersäure, 4-Oxy-α-methyl-hydrozimtsäure* $C_{10}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

β-[4-Methoxy-phenyl]-isobuttersäure, 4-Methoxy-α-methyl-hydrozimtsäure $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von α-Anisal-propionsäure mit Natriumamalgam (v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **52**, 112). — Nadeln oder Prismen. F: 40°. Kp_{760}: 308°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

β-[4-Methoxy-phenyl]-isobuttersäurechlorid, 4-Methoxy-α-methyl-hydrozimtsäurechlorid $C_{11}H_{13}O_2Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COCl$. *B.* Aus 4-Methoxy-α-methyl-hydrozimtsäure durch Einw. von Thionylchlorid (v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **52**, 112). — Öl. Kp_{22}: 167°. — Liefert bei Einw. von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 6-Methoxy-2-methyl-hydrindon-(1).

6. *α-Oxy-α-phenyl-propan-β-carbonsäure, β-Oxy-β-phenyl-isobuttersäure, β-Oxy-α-methyl-hydrozimtsäure* $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ *(S. 269)*. *B.* Beim Behandeln von β-Amino-β-phenyl-isobuttersäure mit salpetriger Säure (POSNER, *A.* **389**, 75). — F: 95°.

7. *2³-Oxy-2-propyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-[γ-Oxy-propyl]-benzoesäure* $C_{10}H_{12}O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

2-[γ-Phenoxy-propyl]-benzoesäure $C_{16}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen von 2-[γ-Phenoxy-propyl]-benzonitril mit alkoh. Kalilauge (v. BRAUN, BARTSCH, *B.* **45**, 3389). — F: 120°.

2-[γ-Phenoxy-propyl]-benzonitril $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Aus 2-[γ-Chlor-propyl]-benzonitril und Natriumphenolat in alkoh. Lösung (v. BRAUN, BARTSCH, *B.* **45**, 3389). — Gelbliches Öl. Kp_{22}: 210°.

8. *2-Oxy-3-propyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Oxy-3-propyl-benzoesäure, 3-Propyl-salicylsäure* $C_{10}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 270)*. *B.* Beim Hydrieren von 3-Propenyl-salicylsäure oder 3-Allyl-salicylsäure in Alkohol in Gegenwart von kolloidalem Palladium (CLAISEN, *A.* **418**, 89). — Nadeln (aus Benzin). F: 91,5°. — Liefert beim Kochen mit Dimethylanilin o-Propyl-phenol.

[Formel: Benzolring mit CO_2H, OH, $CH_2 \cdot C_2H_5$]

2-Acetoxy-3-propyl-benzoesäure $C_{12}H_{14}O_4 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 3-Propyl-salicylsäure mit Acetylchlorid und Pyridin (CLAISEN, *A.* **418**, 89). — Nadeln (aus Ligroin). F: 97—97,5°.

2-Oxy-3-[β.γ-dibrom-propyl]-benzoesäure, 3-[β.γ-Dibrom-propyl]-salicylsäure $C_{10}H_{10}O_3Br_2 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Allyl-salicylsäure und 1 Mol Brom in Schwefelkohlenstoff bei 0° (ADAMS, RINDFUSZ, *Am. Soc.* **41**, 665). — Nadeln (aus Äther + Schwefelkohlenstoff). F: 162,5—163,5°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 2-Methyl-cumaron-carbonsäure-(7) (Syst. No. 2577) (A., R.; vgl. CLAISEN, *B.* **53**, 324).

Methylester $C_{11}H_{12}O_3Br_2 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Allyl-salicylsäuremethylester und 1 Mol Brom in Schwefelkohlenstoff bei 0° (ADAMS, RINDFUSZ, *Am. Soc.* **41**, 664). — Krystalle (aus Alkohol). F: 72—72,5°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 2-Methyl-cumaron-carbonsäure-(7) (A., R.; vgl. CLAISEN, *B.* **53**, 324).

9. *4¹-Oxy-4-isopropyl-benzol-carbonsäure-(1), 4-[α-Oxy-isopropyl]-benzoesäure, 4¹-Oxy-cuminsäure* $C_{10}H_{12}O_3 = HO \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 272)*. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Sauerstoff und Wasser auf p-Cymol unter gleichzeitiger langandauernder Belichtung mit Sonnenlicht (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **20** II, 677; *B.* **45**, 42). — F: 156°.

10. *α-[2-Oxy-4-methyl-phenyl]-propionsäure, 2-Oxy-4-methyl-hydratropasäure* $C_{10}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Benzolring mit $CH(CH_3) \cdot CO_2H$, OH, CH_3]

α.β-Dibrom-α-[3.5-dibrom-2-methoxy-4-methyl-phenyl]-propionsäure $C_{11}H_{10}O_3Br_4 = CH_3 \cdot C_6HBr_2(O \cdot CH_3) \cdot CBr(CH_2Br) \cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Produkten bei Einw. von konz. Schwefelsäure auf α.α-Dibrom-γ-methoxy-β-[3.5-dibrom-2-methoxy-4-methyl-phenyl]-α-propylen (FRIES, *A.* **372**, 224). — Nadeln (aus Benzol). F: 235°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich schwer in Benzol.

5. Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_{14}O_3$.

1. *β-Oxy-β-methyl-γ-phenyl-propan-α-carbonsäure, β-Oxy-γ-phenyl-isovaleriansäure, β-Oxy-β-methyl-γ-phenyl-buttersäure* $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{13}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Umsetzen von Phenylaceton mit Jodessigester und Magnesium in Benzol (ANSCHÜTZ, MOTSCHMANN, *A.* **407**, 88). — Öl. Kp_{15}: 162°. — Liefert bei Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Destillation des Reaktionsproduktes unter vermindertem Druck β-Benzal-buttersäureäthylester.

2. ***β-Oxy-β-phenyl-butan-α-carbonsäure, β-Oxy-β-phenyl-n-valeriansäure, β-Oxy-β-äthyl-hydrozimtsäure*** $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 277)*. *B.* Der Äthylester entsteht aus Propiophenon, Bromessigester und Zink in Benzol (POSNER, *J. pr.* [2] **82**, 438; STOERMER, GRIMM, LAAGE, *B.* **50**, 970); man verseift ihn mit verd. Schwefelsäure (ST., G., L.). — F: 125° (ST., G., L.). — Gibt beim Auflösen in konz. Schwefelsäure höherschmelzende β-Äthyl-zimtsäure (SCHROETER, WÜLFING, *B.* **40**, 1599; P.; ST., G., L.).

Äthylester $C_{13}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 34,5° (STOERMER, GRIMM, LAAGE, *B.* **50**, 970), 35° (POSNER, *J. pr.* [2] **82**, 438). Kp_{13}: 143°; siedet unter gewöhnlichem Druck bei 260—263° unter Wasserabspaltung (ST., G., L.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (P.).

3. ***β-Methyl-α-[4-oxy-phenyl]-propan-β-carbonsäure, α.α-Dimethyl-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure*** $C_{11}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$.

α.α-Dimethyl-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäure, Dimethyl-anisyl-essigsäure $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln des Amids (s. u.) mit salpetriger Säure (HALLER, BAUER, *C. r.* **153**, 25; *A. ch.* [9] **1**, 23). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 52—53°. — $AgC_{12}H_{15}O_3$.

Amid, Dimethyl-anisyl-acetamid $C_{12}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von ω.ω-Dimethyl-ω-anisyl-acetophenon mit der berechneten Menge Natriumamid in Benzol (HALLER, BAUER, *C. r.* **153**, 24; *A. ch.* [9] **1**, 23). — Ätherhaltige (?) Nadeln (aus Äther). Schmilzt bei 72°, wird dann wieder fest und schmilzt erneut bei 99° bis 100°. Die Krystalle vom Schmelzpunkt 72° wandeln sich im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure in das bei 99—100° schmelzende Produkt um. Kp_{15}: 218—225°. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol β.β-Dimethyl-γ-[4-methoxy-phenyl]-propylalkohol (H., B., *C. r.* **153**, 27; *A. ch.* [9] **9**, 24).

4. ***γ-Oxy-γ-phenyl-butan-β-carbonsäure, β-Oxy-α-methyl-β-phenyl-buttersäure, β-Oxy-α.β-dimethyl-hydrozimtsäure*** $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{13}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetophenon, α-Brom-propionsäureäthylester und Zink in Benzol (RUPE, STEIGER, FIEDLER, *B.* **47**, 67).— Angenehm riechendes Öl. Kp_9: 139—140°; Kp_{13}: 144—145°. — Liefert beim Kochen mit 85%iger Ameisensäure geringe Mengen feste α.β-Dimethyl-zimtsäure und größere Mengen eines Äthylesters, der beim Kochen mit Kalilauge flüssige α.β-Dimethyl-zimtsäure und wenig feste α.β-Dimethyl-zimtsäure liefert (R., ST., F.; vgl. indessen v. BRAUN, *A.* **451**, 47).

5. ***α-Oxy-β-methyl-α-phenyl-propan-β-carbonsäure, β-Oxy-α.α-dimethyl-β-phenyl-propionsäure, β-Oxy-β-phenyl-pivalinsäure*** $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ *(S. 277)*. *B.* {Der Äthylester entsteht .... (BLAISE, COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 591}; BL., HERMAN, *A. ch.* [8] **23**, 532); man verseift ihn durch Erhitzen mit 33%iger Natronlauge auf dem Wasserbad (BL., H.). — F: 133°. — {Zerfällt beim Erhitzen .... Ж. **38**, 166}; vgl. BL., H., *A. ch.* [8] **23**, 537).

Acetat, β-Acetoxy-β-phenyl-pivalinsäure $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ *(S. 278)*. *B.* Beim Erhitzen von β-Oxy-β-phenyl-pivalinsäure mit Acetylchlorid auf dem Wasserbad (BLAISE, HERMAN, *A. ch.* [8] **23**, 533). — F: 136—137°.

Äthylester $C_{13}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 278)*. Kp_{11}: 155—156° (BLAISE, HERMAN, *A. ch.* [8] **23**, 532).

[β-Acetoxy-α.α-dimethyl-β-phenyl-propionsäure]-anhydrid, [β-Acetoxy-β-phenyl-pivalinsäure]-anhydrid $C_{26}H_{30}O_7 = [C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO]_2O$ *(S. 278)*. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Äthylzinkjodid auf β-Acetoxy-β-phenyl-pivalinsäurechlorid (BLAISE, HERMAN, *A. ch.* [8] **23**, 538). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 165°.

β-Acetoxy-α.α-dimethyl-β-phenyl-propionsäurechlorid, β-Acetoxy-β-phenyl-pivalinsäurechlorid $C_{13}H_{15}O_3Cl = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot COCl$. *B.* Beim Erhitzen von β-Acetoxy-β-phenyl-pivalinsäure mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad (BLAISE, HERMAN, *A. ch.* [8] **23**, 534). — Krystalle. F: 41°. Kp_9: 151°. — Liefert bei der Umsetzung mit Äthylzinkjodid β-Methyl-α-phenyl-α-propylen, Äthyl-[β-acetoxy-β-phenyl-tert.-butyl]-keton, [β-Acetoxy-β-phenyl-pivalinsäure]-anhydrid und eine Substanz vom Kp_{11}: 118,5° bis 119,5°.

6. ***a-Oxy-a-m-tolyl-propan-β-carbonsäure, β-Oxy-β-m-tolyl-isobuttersäure*** $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht aus m-Toluylaldehyd, *a*-Brom-propionsäureäthylester und Zink bei Zimmertemperatur; man verseift ihn durch Kochen mit Barytwasser (GUBAREW, Ж. **44**, 1865; *C.* **1913** I, 1409). — F: ca. 90°. — $KC_{11}H_{13}O_3 + H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser. — $AgC_{11}H_{13}O_3$. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Äthylester $C_{13}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei der Säure. — Kp_{15-16}: 171—172° (geringe Zers.) (GUBAREW, Ж. **44**, 1865; *C.* **1913** I, 1409).

7. ***β-Oxy-β-p-tolyl-propan-a-carbonsäure, β-Oxy-β-p-tolyl-buttersäure*** $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 279)*. Nadeln (aus Äther). F: 103—106° (GRISCHKEWITSCH-TROCHIMOWSKI, Ж. **42**, 1545; *C.* **1911** I, 1511). — Gibt bei der trocknen Destillation 1-Methyl-4-isopropenyl-benzol.

8. ***a-Oxy-4-isopropyl-phenylessigsäure, 4-Isopropyl-phenylglykolsäure 4-Isopropyl-mandelsäure*** $C_{11}H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. Inakt. Form *(S. 280)*. *B.* Durch Verseifen von inakt. O-Benzoyl-4-isopropyl-phenylglykolsäureamid (s. u.) mit verd. Alkali (ALOY, RABAUT, *Bl.* [4] **23**, 101). — F: 157—158°.

Inakt. O-Benzoyl-4-isopropyl-phenylglykolsäureamid $C_{18}H_{19}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen von inakt. O-Benzoyl-4-isopropyl-phenylglykolsäurenitril mit 80%iger Essigsäure und Zink oder besser Kupferoxyd (ALOY, RABAUT, *Bl.* [4] **23**, 100). — Krystalle. F: 182°.

Inakt. O-Benzoyl-4-isopropyl-phenylglykolsäurenitril $C_{18}H_{17}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CN$ *(S. 280)*. F: 65° (ALOY, RABAUT, *Bl.* [4] **23**, 99). Löslich in Wasser und Alkohol.

9. ***3-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-carbonsäure-(2), 6-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzoesäure, 6-Methyl-3-isopropyl-salicylsäure, o-Thymotinsäure*** $C_{11}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel.

CH_3 / $\cdot CO_2H$ / $\cdot OH$ / $CH(CH_3)_2$

Acetonylester $C_{14}H_{18}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt das Natriumsalz der o-Thymotinsäure mit Chloraceton in Aceton (DIEFENBACH, ZAHN, D. R. P. 258936; *C.* **1913** I, 1642; *Frdl.* **11**, 908). — Nadeln (aus Alkohol). F: 75°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Aceton und Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Petroläther, fast unlöslich in Wasser. — Wirkt lokalanästhetisch.

10. ***5-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-carbonsäure-(2), 4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzoesäure, p-Thymotinsäure*** $C_{11}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel.

CH_3 / $\cdot CO_2H$ / $HO \cdot$ / $CH(CH_3)_2$

4-Methoxy-2-methyl-5-isopropyl-benzoesäure, Methyläther-p-thymotinsäure $C_{12}H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2(CH_3)(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ *(S. 281)*. *B.* Durch Einw. von Kohlendioxyd auf die Magnesium-Verbindung aus 6-Brom-3-methoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (GRIGNARD, BELLET, COURTOT, *A. ch.* [9] **4**, 50). Man sättigt eine alkoh. Lösung des Nitrils (s. u.) mit Chlorwasserstoff und verseift den entstandenen Iminoäther durch Kochen mit Kalilauge (G., B., C.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 138—139°. — Kupfersalz. Blaue Krystalle (aus Alkohol + Ligroin). Zersetzt sich bei 190°.

Methyläther-p-thymotinsäureäthylester $C_{14}H_{20}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2(CH_3)(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Behandeln von Methyläther-p-thymotinsäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (GRIGNARD, BELLET, COURTOT, *A. ch.* [9] **4**, 51). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{13}: 163—164°. D_4^{25}: 1,032.

Methyläther-p-thymotinsäureamid $C_{12}H_{17}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2(CH_3)(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 281)*. *B.* Durch Kochen des Nitrils (s. u.) mit 20%iger alkoholischer Kalilauge (GRIGNARD, BELLET, COURTOT, *A. ch.* [9] **4**, 49). — F: 158—159°. Sehr wenig löslich in Äther und Ligroin, löslich in Alkohol und Eisessig.

Methyläther-p-thymotinsäurenitril, 5-Methoxy-1-methyl-4-isopropyl-2-cyan-benzol $C_{12}H_{15}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2(CH_3)(O \cdot CH_3) \cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Chlorcyan auf die Magnesium-Verbindung aus 6-Brom-3-methoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (GRIGNARD, BELLET, COURTOT, *A. ch.* [9] **4**, 48). — Krystalle (aus Ligroin). F: 69—70°. Kp_{16}: 158—160°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, ziemlich leicht in Ligroin.

6. Oxy-carbonsäuren $C_{12}H_{16}O_3$.

1. ***β-Oxy-β-p-tolyl-butan-α-carbonsäure, β-Oxy-β-p-tolyl-n-valeriansäure*** $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(C_2H_5)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Äthyl-allyl-p-tolyl-carbinol mit 4%iger Permanganat-Lösung, neben γ.ε.ζ-Trioxy-γ-p-tolyl-hexan (GRISCHKEWITSCH-TROCHIMOWSKI, Ж. **42**, 1547; *C.* **1911** I, 1511). — F: 109—111°. Zersetzt sich bei 125°. Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Ligroin und Wasser. — Gibt bei der trocknen Destillation β-p-Tolyl-α-butylen. — $AgC_{12}H_{15}O_3$. — $Ba(C_{12}H_{15}O_3)_2$.

2. ***γ-Oxy-γ-p-tolyl-butan-β-carbonsäure, β-Oxy-α-methyl-β-p-tolyl-buttersäure*** $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{14}H_{20}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen von Methyl-p-tolyl-keton mit α-Brom-propionsäureäthylester und Zink in Benzol (RUPE, STEIGER, FIEDLER, *B.* **47**, 72). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{10}: 149—150°. — Liefert beim Kochen mit 85%iger Ameisensäure 4.α.β-Trimethyl-zimtsäure und deren Äthylester.

3. ***β-Oxy-β-[4-isopropyl-phenyl]-propionsäure, β-Oxy-β-p-cumyl-propionsäure*** $C_{12}H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 285)*. *B.* Bei der Oxydation von Allyl-p-cumyl-carbinol mit 2%iger Permanganat-Lösung (WOLKOW, Ж. **49**, 262; *C.* **1923** III, 752). — F: 95°.

4. ***β-Oxy-β-[3.4-dimethyl-phenyl]-propan-α-carbonsäure, β-Oxy-β-[3.4-dimethyl-phenyl]-buttersäure*** $C_{12}H_{16}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Methyl-allyl-[3.4-dimethyl-phenyl]-carbinol mit verd. Permanganat-Lösung, neben β.δ.ε-Trioxy-β-[3.4-dimethyl-phenyl]-pentan (MAZUREWITSCH, Ж. **46**, 16; *C.* **1914** I, 1999). — $AgC_{12}H_{15}O_3$. Schwer löslich in Wasser.

5. ***β-Oxy-β-[2.5-dimethyl-phenyl]-propan-α-carbonsäure, β-Oxy-β-[2.5-dimethyl-phenyl]-buttersäure*** $C_{12}H_{16}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Methyl-allyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-carbinol mit verd. Permanganat-Lösung, neben β.δ.ε-Trioxy-β-[2.5-dimethyl-phenyl]-pentan (MAZUREWITSCH, Ж. **46**, 20; *C.* **1914** I, 1999). — $AgC_{12}H_{15}O_3$.

6. ***β-Oxy-β-[2.4-dimethyl-phenyl]-propan-α-carbonsäure, β-Oxy-β-[2.4-dimethyl-phenyl]-buttersäure*** $C_{12}H_{16}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Methyl-allyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-carbinol mit verd. Permanganat-Lösung, neben β.δ.ε-Trioxy-β-[2.4-dimethyl-phenyl]-pentan (MAZUREWITSCH, Ж. **46**, 17; *C.* **1914** I, 1999). — Gibt bei der trocknen Destillation 1.5-Dimethyl-2-isopropenyl-benzol. Liefert beim Kochen mit Calciumcarbonat und Wasser 2.4.β-Trimethyl-zimtsäure. — $AgC_{12}H_{15}O_3$. Schwer löslich in Wasser.

7. Oxy-carbonsäuren $C_{13}H_{18}O_3$.

1. ***β-Oxy-β-p-tolyl-pentan-α-carbonsäure, β-Oxy-β-p-tolyl-n-capronsäure*** $C_{13}H_{18}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(CH_2\cdot C_2H_5)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Propyl-allyl-p-tolyl-carbinol mit 4%iger Permanganat-Lösung, neben α.β.δ-Trioxy-δ-p-tolyl-heptan (GRISCHKEWITSCH-TROCHIMOWSKI, Ж. **42**, 1549; *C.* **1911** I, 1511). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 99—101°. — Gibt bei der trocknen Destillation β-p-Tolyl-α-amylen. — $NaC_{13}H_{17}O_3$. — $Ba(C_{13}H_{17}O_3)_2$.

2. ***β-Oxy-γ-methyl-β-p-tolyl-butan-α-carbonsäure, β-Oxy-β-p-tolyl-isocapronsäure*** $C_{13}H_{18}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C[CH(CH_3)_2](OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Isopropyl-allyl-p-tolyl-carbinol mit 4%iger Permanganat-Lösung, neben γ.ε.ζ-Trioxy-β-methyl-γ-p-tolyl-hexan (GRISCHKEWITSCH-TROCHIMOWSKI, Ж. **42**, 1550; *C.* **1911** I, 1511). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 106—108°. Löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig löslich in Wasser. — Gibt bei der trocknen Destillation γ-Methyl-β-p-tolyl-α-butylen. — $NaC_{13}H_{17}O_3$. Amorph. — $KC_{13}H_{17}O_3$. Amorph. — Silbersalz. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

3. ***2-Oxy-3.5-dipropyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Oxy-3.5-dipropyl-benzoesäure, 3.5-Dipropyl-salicylsäure*** $C_{13}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Hydrieren von 3.5-Diallyl-salicylsäure in Alkohol in Gegenwart von kolloidalem Palladium (CLAISEN, *A.* **418**, 94). — Nadeln (aus Ameisensäure). F: 100—100,5°. Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Kochen mit Dimethylanilin 2.4-Dipropyl-phenol.

[Formel: Benzolring mit CO_2H, $\cdot OH$, $C_2H_5\cdot CH_2\cdot$ und $\cdot CH_2\cdot C_2H_5$]

e) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_3$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_9H_8O_3$.

1. *β-[2-Oxy-phenyl]-acrylsäuren, 2-Oxy-zimtsäuren, o-Cumarsäure* und *Cumarinsäure* $C_9H_8O_3$, s. nebenstehende Formel; die Stellungsbezeichnung gilt auch für die von „Cumarsäure" und „Cumarinsäure" abgeleiteten Namen.

$$\overset{\beta}{C}H:\overset{\alpha}{C}H\cdot CO_2H$$ (Benzolring, Stellen 1–6, in 2-Stellung ·OH)

a) *trans-Form, o-Cumarsäure,* gewöhnlich schlechthin *Cumarsäure* genannt $C_9H_8O_3 = \begin{matrix} HO\cdot C_6H_4\cdot C\cdot H \\ \| \\ H\cdot C\cdot CO_2H \end{matrix}$ *(S. 288). B.* Beim Eindampfen einer Lösung des Natriumsalzes der 3.4-Dihydro-cumarin-sulfonsäure-(3 oder 4) in Kalilauge auf dem Wasserbad (DODGE, *Am. Soc.* **38**, 450). — F: 214° (STOERMER, *B.* **44**, 643). Absorptionsspektrum in Alkohol und in alkoh. Natriumäthylat-Lösung: BALY, TUCK, MARSDEN, *Soc.* **97**, 578. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen zwischen 0° und 65°: SPRINGER, JONES, *Am.* **48**, 441. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,7\times10^{-5}$ (SPR., J.). — Beim Erwärmen mit 30%iger $NaHSO_3$-Lösung auf dem Wasserbad entsteht das Natriumsalz der α(oder β)-Sulfo-β-[2-oxy-phenyl]-propionsäure (D., *Am. Soc.* **38**, 451). Gibt mit Mercuriacetat in Methanol das Anhydrid der 2-Oxy-β-methoxy-α-hydroxymercuri-hydrozimtsäure (BILLMANN, *A.* **388**, 267). Reaktion mit Resorcin bezw. Pyrogallol in Gegenwart von $ZnCl_2$ s. u. Gibt mit Cineol eine Additionsverbindung (COHN, *P. C. H.* **53**, 33). — Einw. auf Samenkeimung: SIGMUND, *Bio. Z.* **62**, 356. — Nachweis als 4-Nitro-benzylester (F: 152,5—153°) (S. 124): LYONS, REID, *Am. Soc.* **39**, 1739.

Verbindung $C_{42}H_{34}O_{11}$. *B.* Aus Cumarsäure und Resorcin in Gegenwart von $ZnCl_2$ bei 115° (DUTTA, WATSON, *Soc.* **101**, 1242). — Scharlachrot. Die aus Alkohol durch Wasser gefällte Substanz enthält 4 H_2O. F: 124—126°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol. Die alkal. Lösung ist rot und zeigt bei Verdünnung grüne Fluorescenz. — Färbt mit Metallhydroxyden gebeizte Wolle in roten bis purpurfarbenen Tönen an.

Verbindung $C_{42}H_{34}O_{15} + H_2O$ (bei 100°). *B.* Aus Cumarsäure und Pyrogallol in Gegenwart von $ZnCl_2$ bei 135—140° (DUTTA, WATSON, *Soc.* **101**, 1241). — Aus Alkohol oder Eisessig durch Wasser gefällt. F: 170°. Die alkal. Lösung ist tiefbraun. — Färbt mit Metallhydroxyden gebeizte Wolle in roten, braunen und grauen Tönen an.

Methyläthercumarsäure $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ *(S. 289). B.* Bei 9-stdg. Kochen von Salicylaldehydmethyläther mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (POSNER, *J. pr.* [2] **82**, 429). Entsteht in ca. 25%iger Ausbeute bei längerer Einw. von ultraviolettem Licht auf eine Lösung von Methyläthercumarinsäure in Methanol (STOERMER, *B.* **42**, 4866; **44**, 644). {Man versetzt eine Lösung von 9,2 g Natrium . . . (REYCHLER, *Bl.* [4] **3**, 552; *C.* **1908** I, 2097}; vgl. a. WEERMAN, *R.* **37**, 6). — F: 184—185° (W.). Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1161,8 kcal/Mol (ROTH, STOERMER, *B.* **46**, 267). Schwer löslich in Ligroin, Benzol und Methanol (ST., *B.* **44**, 644); 1 l Wasser löst bei 25° 0,084 g (R., ST., *B.* **46**, 270). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: R., ST. Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $2,1\times10^{-5}$ (R., ST.). — Bei längerer Einw. von ultraviolettem Licht auf die Lösung in Methanol oder Pyridin entsteht zu ca. 75% Methyläthercumarinsäure (ST.). Gibt mit Mercuriacetat in Methanol 2.β-Dimethoxy-α-hydroxymercuri-hydrozimtsäureanhydrid, das in alkal. Lösung mit Schwefelwasserstoff 2.β-Dimethoxy-hydrozimtsäure liefert (BILLMANN, *A.* **388**, 270).

Äthyläthercumarsäure $C_{11}H_{12}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ *(S. 290). B.* Man behandelt Cumarsäure in alkal. Lösung mit Diäthylsulfat und verseift den entstandenen Äthyläthercumarsäureäthylester durch Kochen mit Natronlauge (STOERMER, *B.* **44**, 645). Zur Bildung aus Äthyläthercumarinsäure in Gegenwart von Jod vgl. ST. — F: 133—134° (ST.; ROTH, ST., *B.* **46**, 267). Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1317,0 kcal/Mol (R., ST.). 1 l Wasser löst bei 25° 0,091 g (R., ST.). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: R., ST., *B.* **46**, 270. Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $2,1\times10^{-5}$ (R., ST.).

Propyläthercumarsäure $C_{12}H_{14}O_3 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt eine Lösung von Cumarsäuremethylester in alkoh. Natriumäthylat-Lösung mit Propyljodid auf dem Wasserbad und verseift den entstandenen Propyläthercumarsäuremethylester mit Kalilauge (STOERMER, *B.* **44**, 646). Entsteht bei Einw. von Sonnenlicht auf eine Lösung von Propyläthercumarinsäure in Äther bei Gegenwart einer geringen Menge Brom (ST.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 105—106°; Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1470,8 kcal/Mol (ROTH, ST., *B.* **46**, 267). Petroläther löst bei 18° 0,1% (ST.). — Geht

in Methanol bei längerer Einw. von ultraviolettem Licht zu ca. 85% in Propyläthercumarinsäure über (ST.). Bei Reduktion mit Natriumamalgam auf dem Wasserbad entsteht β-[2-Propyloxy-phenyl]-propionsäure (ST.).

Butyläthercumarsäure $C_{13}H_{16}O_3 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt eine Lösung von Cumarsäuremethylester in alkoh. Natriumäthylat-Lösung mit Butyljodid auf dem Wasserbad und verseift den entstandenen Butyläthercumarsäuremethylester mit alkoh. Kalilauge (STOERMER, LADEWIG, *B.* **47**, 1798). — Tafeln (aus Alkohol), Blättchen (aus Petroläther). F: 89—90° (ROTH, STOERMER, *B.* **46**, 267; ST., L.). Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1630,9 kcal/Mol (R., ST.). Petroläther löst bei 17° 0,45% (ST., L.). — Geht in Methanol bei längerer Einw. von ultraviolettem Licht zu ca. 75% in Butyläthercumarinsäure über (ST., L.).

Isobutyläthercumarsäure $C_{13}H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Analog der Butyläthercumarsäure. — Krystalle (aus Eisessig oder Ligroin). F: 98° (STOERMER, LADEWIG, *B.* **47**, 1800). Leicht löslich in Chloroform, Äther und Schwefelkohlenstoff. Petroläther löst bei 18° 0,4%. — Geht in Methanol bei längerer Einw. von ultraviolettem Licht zu ca. 70% in Isobutyläthercumarinsäure über.

Isoamyläthercumarsäure $C_{14}H_{18}O_3 = C_5H_{11} \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Analog der Butyläthercumarsäure (s. o.) (STOERMER, LADEWIG, *B.* **47**, 1801). Entsteht bei der Einw. von Natriumnitrit und konz. Schwefelsäure auf Isoamyläthercumarinsäureamid (ST., L., *B.* **47**, 1802). — Krystalle (aus heißem Petroläther). F: 79—80° (ST., L.). Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1789,8 kcal/Mol (ROTH, ST., *B.* **46**, 268). Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Toluol; Petroläther löst bei 17° 1,6% (ST., L.); 1 l Wasser löst bei 25° 0,02 g (R., ST., *B.* **46**, 271). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: R., ST. Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $1,4 \times 10^{-5}$ (R., ST.). — Geht in Methanol bei längerer Einw. von ultraviolettem Licht zu ca. 80% in Isoamyläthercumarinsäure über (ST., L.). — Salze: ST., L. Das Calciumsalz krystallisiert aus Wasser mit $2H_2O$, aus Alkohol mit 2 Mol Krystallalkohol (ST., L.).

Acetylcumarsäure $C_{11}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ *(S. 290)*. *B.* Aus Cumarsäure durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (STOERMER, *B.* **44**, 651). — Krystalle (aus Benzol). F: 154—155° (ROTH, ST., *B.* **46**, 268). Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1208,7 kcal/Mol (R., ST.). 1 l Wasser löst bei 25° 0,144 g (R., ST., *B.* **46**, 271). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: R., ST. Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $5,0 \times 10^{-5}$ (R., ST.). — Bei längerer Einw. von ultraviolettem Licht entsteht Acetylcumarinsäure neben einer geringen Menge Cumarin (ST.).

Cumarsäuremethylester $C_{10}H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Lösung von Cumarsäure (STOERMER, *B.* **44**, 649). Bei der Behandlung von Cumarin mit 1,25 Mol Natriummethylat und Methanol in der Siedehitze oder mit 2 Mol Natriummethylat und Methanol in der Kälte (BIILMANN, *A.* **388**, 279). Beim Kochen von β-Methoxy-β-[2-oxy-phenyl]-propionsäure mit methylalkoholischer Salzsäure (B., *A.* **388**, 276). — Krystalle (aus Benzol). F: 139° (B.), 140° (ST.). Schwer löslich in Benzol; löslich in Alkali mit gelber Farbe (ST.). — Bei längerer Einw. von ultraviolettem Licht auf die Lösung in Methanol entsteht Cumarin (ST.).

Methyläthercumarsäuremethylester $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 291)*. Kp_{13}: 161—163° (v. AUWERS, *A.* **413**, 267); Kp_{745}: 303,6° (korr.) (POSNER, *J. pr.* [2] **82**, 430). $D_4^{16,9}$: 1,1366; $n_\alpha^{16,7}$: 1,5761; $n_D^{16,7}$: 1,585; $n_\beta^{16,7}$: 1,6118; $n_\gamma^{16,7}$: 1,6402 (v. AU.).

Äthyläthercumarsäuremethylester $C_{12}H_{14}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Kp: 306—307°; $D_4^{19,8}$: 1,0998 (ROTH, STOERMER, *B.* **46**, 269, 279). Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1490,6 kcal/Mol. $n_\alpha^{19,8}$: 1,5632; $n_D^{19,8}$: 1,5719; $n_\beta^{19,8}$: 1,5968; $n_\gamma^{19,8}$: 1,623.

Benzoylcumarsäuremethylester $C_{17}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Cumarsäuremethylester und Benzoylchlorid in Sodalösung (STOERMER, *B.* **44**, 652). — Nadeln (aus Alkohol). F: 87°. — Beim Bestrahlen mit ultraviolettem Licht entsteht neben anderen Produkten Benzoylcumarinsäuremethylester.

Cumarsäureäthylester $C_{11}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 291)*. *B.* Man kocht Cumarsäure mit alkoh. Salzsäure (POSNER, *J. pr.* [2] **82**, 428). Zur Darstellung aus Cumarin und Natriumäthylat vgl. BIILMANN, *A.* **388**, 278. — Der bei 86—87° schmelzende Cumarsäureäthylester gibt beim Erhitzen auf 90° und nachfolgenden Abkühlen eine bei 72° schmelzende Form, die beim Impfen mit der höherschmelzenden Form wieder in diese übergeht (B.). Leicht löslich in Alkalien und schwer in Sodalösung mit gelber Farbe (P.). — Beim Kochen mit Hydroxylamin und Methanol entsteht β-Amino-hydro-o-cumarsäure (Syst. No. 1911) (P., *A.* **389**, 50).

Cumarsäurepropylester $C_{12}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man kocht cumarsaures Silber mit Propyljodid in Äther (v. AUWERS, *A.* **413**, 266). — Nadeln (aus Benzin). F: 71—72°.

Cumarsäure-[4-nitro-benzylester] $C_{16}H_{13}O_5N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Man kocht p-Nitro-benzylbromid mit cumarsaurem Natrium in verd. Alkohol (LYONS, REID, *Am. Soc.* **39**, 1739). — Krystalle (aus Alkohol). F: 152,5—153°.

2-[2-Oxy-cinnamoyl]-cumarsäure, Di-o-cumarsäure $C_{18}H_{14}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Bei Einw. von 0,5 n-Ammoniak auf 2-[2-(Carbomethoxy-oxy)-cinnamoyl]-cumarsäure bei Zimmertemperatur (E. FISCHER, HOESCH, *A.* **391**, 363). — Plättchen (aus Essigester + Ligroin). F: 188° (korr.) (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton Essigester und heißem Äther, löslich in heißem Wasser, sehr wenig löslich in Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Ligroin und Petroläther; mit gelber Farbe löslich in Sodalösung. — Wird durch Alkalien gespalten. Gibt mit $FeCl_3$ eine sehr schwache Grünfärbung.

2-[2-(Carbomethoxy-oxy)-cinnamoyl]-cumarsäure, Carbomethoxy-di-o-cumarsäure $C_{20}H_{16}O_7 = CH_3 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Man schüttelt Carbomethoxy-cumarsäurechlorid in Aceton mit Cumarsäure in Natronlauge unter Kühlung (E. FISCHER, HOESCH, *A.* **391**, 363). — Nadeln (aus verd. Aceton). F: 170° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther, Aceton, Essigester und heißem Benzol, fast unlöslich in Ligroin und Petroläther; mit gelber Farbe löslich in Sodalösung.

Carbomethoxycumarsäurechlorid, Cumarsäurechlorid-O-carbonsäuremethylester $C_{11}H_9O_4Cl = CH_3 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot COCl$ *(S. 291).* Beim Behandeln der Lösung in Benzol mit Ammoniak und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak entsteht Cumarsäureamid (WEERMAN, *R.* **37**, 14).

Cumarsäureamid $C_9H_9O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei längerer Einw. von wäßr. Ammoniak auf Cumarsäuremethylester bei Zimmertemperatur (WEERMAN, *R.* **37**, 13). Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von Carbomethoxycumarsäurechlorid in Benzol und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak (W., *R.* **37**, 14). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 208—209° (Zers.). Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser; löslich in Alkalien. — Verharzt bei Einw. von alkal. Natriumhypochlorit-Lösung.

Methyläthercumarsäureamid $C_{10}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 291).* *B.* {Man mischt Methyläthercumarinsäure mit PCl_5 . . . (P., *Soc.* **31**, 421}; vgl. hierzu STOERMER, *B.* **44**, 648). — F: 194—195° (ST.; WEERMAN, *R.* **37**, 6). — Bei längerer Einw. von ultraviolettem Licht auf die Lösung in Alkohol entsteht Methyläthercumarinsäureamid (ST.). Beim Behandeln der Lösung in Methanol mit Natriumhypochlorit-Lösung erhält man 2-Methoxy-styrylcarbamidsäuremethylester vom Schmelzpunkt 114—115° (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 544) (W.).

Äthyläthercumarsäureamid $C_{11}H_{13}O_2N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man behandelt Äthyläthercumarsäure in Äther mit PCl_5 und setzt das entstandene Chlorid mit Ammoniak um (STOERMER, *B.* **44**, 649). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 161°. Ziemlich schwer löslich in Äther. — Beim Bestrahlen der alkoh. Lösung mit ultraviolettem Licht in Kohlensäure-Atmosphäre entsteht Äthyläthercumarinsäureamid.

Propyläthercumarsäureamid $C_{12}H_{15}O_2N = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Analog dem Äthyläthercumarsäureamid. — Krystalle (aus Methanol). F: 145° (STOERMER, *B.* **44**, 649). — Beim Bestrahlen der methylalkoholischen Lösung mit ultraviolettem Licht entsteht quantitativ Propyläthercumarinsäureamid.

Butyläthercumarsäureamid $C_{13}H_{17}O_2N = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Analog dem Äthyläthercumarsäureamid. — Nadeln (aus Methanol). F: 143—144° (STOERMER, LADEWIG, *B.* **47**, 1799). Fast unlöslich in Petroläther und Ligroin. — Geht in Methanol bei längerer Einw. von ultraviolettem Licht fast quantitativ in Butyläthercumarinsäureamid über.

Isobutyläthercumarsäureamid $C_{13}H_{17}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Analog dem Äthyläthercumarsäureamid. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 140° (STOERMER, LADEWIG, *B.* **47**, 1800). Löslich in heißem Benzol, sehr wenig löslich in heißem Ligroin, fast unlöslich in Petroläther. — Beim Bestrahlen der methylalkoholischen Lösung mit ultraviolettem Licht entsteht quantitativ Isobutyläthercumarinsäureamid.

Isoamyläthercumarsäureamid $C_{14}H_{19}O_2N = C_5H_{11} \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Analog dem Äthyläthercumarsäureamid (s. o.). Entsteht in geringer Menge bei längerer Einw. von ultraviolettem Licht auf Isoamyläthercumarinsäureamid in Methanol (STOERMER, LADEWIG, *B.* **47**, 1803). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 144—145° (ST., L., *B.* **47**, 1801). Löslich in Methanol, Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Ligroin und Petroläther. — Geht in Methanol bei längerer Einw. von ultraviolettem Licht zu 90% in Isoamyläthercumarinsäureamid über.

b) ***cis-Form, Cumarinsäure*** $C_9H_8O_3 = \begin{matrix} H\cdot C\cdot C_6H_4\cdot OH \\ \| \\ H\cdot C\cdot CO_2H \end{matrix}$ *(S. 291).* Zur Konstitution und Konfiguration vgl. a. CLAYTON, *Soc.* **97**, 2102; STOERMER, *B.* **44**, 641, 650. Zur Konstitution der Salze vgl. JORDAN, THORPE, *Soc.* **107**, 397.

Methyläthercumarinsäure $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ *(S. 292). B.* {Bei 150-stdg. Bestrahlung von Methyläthercumarsäure . . . (STOERMER, *B.* **42**, 4867}; vgl. a. ST., *B.* **44**, 644). — *Darst.* Man kocht 50 g Cumarin mit 30 g NaOH und 150 cm³ Wasser, erhitzt das Reaktionsgemisch mit 100 g Dimethylsulfat und verseift den entstandenen Methyläthercumarinsäuremethylester durch Kochen mit einer Lösung von 20 g NaOH in 150 cm³ Wasser (ST., FRIEMEL, *B.* **44**, 1843 Anm.; vgl. a. ST.; POSNER, *J. pr.* [2] **82**, 429). — F: 91° ST.), 91—92° (BIILMANN, *B.* **44**, 3157; ROTH, ST., *B.* **46**, 267). Über eine Modifikation vom Schmelzpunkt ca. 86° vgl. B. Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1168,0 kcal/Mol (R., ST.). Löslichkeit in Wasser bei 25°: R., ST., *B.* **46**, 270. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: R., ST. Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $5,4\times10^{-5}$ (R., ST.). — Geht in Methanol oder Pyridin bei längerer Einw. von ultraviolettem Licht zu 25% in Methyläthercumarsäure über (ST., *B.* **44**, 644; vgl. a. ST., *B.* **42**, 4866). Liefert bei der Einw. von Phosphorpentachlorid in Äther in der Kälte und Behandlung des Reaktionsproduktes mit konz. Ammoniak neben Methyläthercumarsäureamid (vgl. PERKIN, *Soc.* **31**, 421) auch Methyläthercumarinsäureamid (ST., *B.* **44**, 648); wendet man flüssiges Ammoniak an, so erhält man fast nur Methyläthercumarinsäureamid (WEERMAN, *R.* **37**, 10). Gibt mit Mercuriacetat in Methanol 2.β-Dimethoxy-α-hydroxymercuri-hydrozimtsäure-anhydrid, das in alkal. Lösung mit Schwefelwasserstoff 2.β-Dimethoxy-hydrozimtsäure liefert (BIILMANN, *A.* **388**, 270).

Äthyläthercumarinsäure $C_{11}H_{12}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ *(S. 292). B.* {Aus Äthyläthercumarsäure . . . (STOERMER, *B.* **42**, 4867}; vgl. a. ST., *B.* **44**, 645). Man dampft eine Lösung von Cumarin in wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad ein, erwärmt das Reaktionsgemisch mit Diäthylsulfat und verseift mit Natronlauge (ST.). — Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1323,6 kcal/Mol (ROTH, ST., *B.* **46**, 267). 1 l Wasser löst bei 25° 0,576 g (R., ST., *B.* **46**, 271). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: R., ST. Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $4,5\times10^{-5}$ (R., ST.). — {Diese Umwandlung erfolgt . . . (M., L., *Am.* **36**, 579}; vgl. hierzu ST.). Wird bei längerem Bestrahlen der methylalkoholischen Lösung mit ultraviolettem Licht nicht verändert (ST.).

Propyläthercumarinsäure $C_{12}H_{14}O_3 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt Cumarin mit Natriumäthylat und Propyljodid in Alkohol (STOERMER, *B.* **44**, 646). Bei Einw. von ultraviolettem Licht auf eine Lösung von Propyläthercumarsäure in Methanol (ST.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 83—84° (ST.). Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1476,8 kcal/Mol (ROTH, ST., *B.* **46**, 267). Petroläther löst bei 18° 0,3% (ST.). — Bei Einw. von Sonnenlicht auf die Lösung in Äther bei Gegenwart einer Spur Brom erhält man 25% Propyläthercumarsäure (ST.).

Butyläthercumarinsäure $C_{13}H_{16}O_3 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt Cumarin mit Natriumäthylat und Butyljodid in Alkohol auf dem Wasserbad (STOERMER, LADEWIG, *B.* **47**, 1799). Entsteht bei längerer Einw. von ultraviolettem Licht auf eine Lösung von Butyläthercumarsäure in Methanol (ST., L.). — Tafeln (aus Petroläther). F: 53—54° (ROTH, ST., *B.* **46**, 267; ST., L.). Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1637,3 kcal/Mol (R., ST.). Petroläther löst bei Zimmertemperatur ca. 16% (ST., L.).

Isobutyläthercumarinsäure $C_{13}H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt Cumarin mit Natriumäthylat und Isobutyljodid in Alkohol auf dem Wasserbad (STOERMER, LADEWIG, *B.* **47**, 1800). Entsteht bei Einw. von ultraviolettem Licht auf eine Lösung von Isobutyläthercumarsäure in Methanol (ST., L.). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 75°. Leicht löslich in Chloroform, Ligroin, Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol; Petroläther löst bei 18° 4,6%.

Isoamyläthercumarinsäure $C_{14}H_{18}O_3 = C_5H_{11}\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt Cumarin mit Natriumäthylat und Isoamyljodid in Alkohol auf dem Wasserbad (STOERMER, LADEWIG, *B.* **47**, 1801). Entsteht bei längerer Einw. von ultraviolettem Licht auf eine Lösung von Isoamyläthercumarsäure in Methanol (ST., L., *B.* **47**, 1803). — Spieße (aus verd. Alkohol), Nadeln (aus Petroläther). F: 80—81° (ROTH, ST., *B.* **46**, 268; ST., L.). Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1791,4 kcal/Mol (R., ST.). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln; Petroläther löst bei Zimmertemperatur ca. 1,5% (ST., L.); 1 l Wasser löst bei 25° 0,113 g (R., ST., *B.* **46**, 271). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: R., ST. Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $4,2\times10^{-5}$ (R., ST.). — Salze: ST., L. Das Calciumsalz krystallisiert aus Wasser mit 2 H_2O, aus Alkohol mit 2 Mol Krystallalkohol (ST., L.).

Acetylcumarinsäure $C_{11}H_{10}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Man löst Cumarin in warmer wäßrig-alkoholischer Natronlauge, dampft das Reaktionsgemisch ein und behandelt es mit Acetanhydrid unter Kühlung (STOERMER, *B.* **44**, 651). Entsteht bei Einw. von ultraviolettem Licht auf Acetylcumarsäure (ST.). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 85° (ST.). Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1212,8 kcal/Mol (ROTH, ST., *B.* **46**, 268). Leicht löslich in Methanol und Äther (ST.); 1 l Wasser löst bei 25° 1,14 g (R., ST., *B.* **46**, 271). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: R., ST. Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: ca. 11×10^{-5} (R., ST.). — Wird bei Einw. von ultraviolettem Licht nicht verändert (ST.). Bei längerem Kochen mit Wasser entsteht eine sehr geringe Menge Cumarin (ST.).

Benzoylcumarinsäure $C_{16}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Man dampft Cumarin mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbad ein und behandelt das Reaktionsprodukt mit einer Lösung von Benzoylchlorid in Äther (STOERMER, *B.* **44**, 651). — Krystalle (aus CS_2). F: 96—97°. — Bei Einw. von ultraviolettem Licht entsteht eine sehr geringe Menge einer bei 222° schmelzenden Säure. Liefert beim Kochen mit Sodalösung Cumarin und Benzoesäure.

Methyläthercumarinsäuremethylester $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 293)*. *Darst.* s. bei Methyläthercumarinsäure, S. 125.

Äthyläthercumarinsäuremethylester $C_{12}H_{14}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt das Natriumsalz der Äthyläthercumarinsäure mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbad (STOERMER, *B.* **44**, 653). — Kp: 288,5—289,5° (korr.) (ST.). $D_4^{16,5}$: 1,0981 (ROTH, ST., *B.* **46**, 279). Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1495,3 kcal/Mol (R., ST., *B.* **46**, 269). $n_\alpha^{16,2}$: 1,5472; $n_D^{16,2}$: 1,5543; $n_\beta^{16,2}$: 1,5738 (R., ST.). — Liefert bei der Verseifung mit alkoh. Natronlauge Äthyläthercumarinsäure (ST.).

Benzoylcumarinsäuremethylester $C_{17}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt das Silbersalz der Benzoylcumarinsäure in Äther mit Methyljodid auf dem Wasserbad (STOERMER, *B.* **44**, 652). Entsteht bei längerer Einw. von ultraviolettem Licht auf eine Lösung von Benzoylcumarsäuremethylester in Methanol (ST.). — Krystalle (aus Methanol). F: 46°. Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Methyläthercumarinsäureäthylester $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man erwärmt das Natriumsalz der Methyläthercumarinsäure mit Diäthylsulfat auf dem Wasserbad (STOERMER, *B.* **44**, 653). — Kp: 291—292,5° (korr.) (ST.). $D_4^{16,7}$: 1,1016 (ROTH, ST., *B.* **46**, 279). Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1494,5 kcal/Mol (R., ST., *B.* **46**, 270). $n_\alpha^{16,7}$: 1,5470; $n_D^{16,7}$: 1,5540; $n_\beta^{16,7}$: 1,5730 (R., ST.). — Liefert bei der Verseifung mit alkoh. Natronlauge Methyläthercumarinsäure (ST.).

Methyläthercumarinsäureamid $C_{10}H_{11}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man läßt auf die äther. Lösung der Methyläthercumarinsäure erst Phosphorpentachlorid und dann bei tiefer Temperatur flüssiges Ammoniak einwirken (WEERMAN, *R.* **37**, 10; vgl. a. STOERMER, *B.* **44**, 648). Bei längerer Einw. von ultraviolettem Licht auf eine Lösung von Methyläthercumarsäureamid in Alkohol (ST.). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 62,5° bis 63,5° (ST.; W.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger löslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff (ST.). Ist leichter löslich als Methyläthercumarsäureamid (W.). — Beim Behandeln der Lösung in Methanol mit Natriumhypochlorit-Lösung unter Kühlung entsteht 2-Methoxystyryl-carbamidsäuremethylester vom Schmelzpunkt 39—40° (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 544) (W.).

Äthyläthercumarinsäureamid $C_{11}H_{13}O_2N = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man behandelt eine Lösung von Äthyläthercumarinsäure in Äther nacheinander mit Phosphorpentachlorid und konz. Ammoniak (STOERMER, *B.* **44**, 649). Entsteht bei längerer Einw. von ultraviolettem Licht auf eine alkoh. Lösung von Äthyläthercumarsäureamid in CO_2-Atmosphäre (ST.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 115—116°. Ziemlich schwer löslich in Äther.

Propyläthercumarinsäureamid $C_{12}H_{15}O_2N = C_2H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man behandelt eine Lösung von Propyläthercumarinsäure in Äther nacheinander mit Phosphorpentachlorid und konz. Ammoniak (STOERMER, *B.* **44**, 649). Entsteht bei längerer Einw. von ultraviolettem Licht auf eine Lösung von Propyläthercumarsäureamid in Methanol (ST.). — Krystalle (aus Methanol). F: 104°.

Butyläthercumarinsäureamid $C_{13}H_{17}O_2N = C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man erwärmt Butyläthercumarinsäure mit Phosphorpentachlorid in Äther und setzt dann mit konz. Ammoniak um (STOERMER, LADEWIG, *B.* **47**, 1799). Entsteht bei längerer Einw. von ultraviolettem Licht auf eine Lösung von Butyläthercumarsäureamid in Methanol (ST., L.). — Nadeln (aus Benzol oder Ligroin). F: 91°.

Isobutyläthercumarinsäureamid $C_{13}H_{17}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei Einw. von ultraviolettem Licht auf Isobutyläthercumarsäureamid in Methanol

(STOERMER, LADEWIG, *B.* 47, 1800). — Nadeln. F: 105°. Löslich in Methanol, Alkohol, Benzol und heißem Ligroin, fast unlöslich in Petroläther.

Isoamyläthercumarinsäureamid $C_{14}H_{19}O_2N = C_5H_{11} \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man erwärmt Isoamyläthercumarinsäure mit Phosphorpentachlorid in Äther und setzt das Reaktionsprodukt mit konz. Ammoniak um (STOERMER, LADEWIG, *B.* 47, 1801). Bei Einw. von ultraviolettem Licht auf eine Lösung von Isoamyläthercumarsäureamid in Methanol (ST., L., *B.* 47, 1803). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 76—77°. Löslich in Alkohol, Benzol und heißem Ligroin, schwer löslich in heißem Wasser. — Bei Einw. von Natriumnitrit und konz. Schwefelsäure entsteht Isoamyläthercumarsäure.

c) ***Substitutionsprodukte und Thioderivate der beiden stereoisomeren Cumarsäuren*** $C_9H_8O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$.

3-Nitro-cumarinsäure $C_9H_7O_5N = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ *(S. 294)*. Bei Einw. von ultraviolettem Licht entsteht 8-Nitro-cumarin (STOERMER, *B.* 44, 654).

Methyläther-3-nitro-cumarsäure $C_{10}H_9O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ *(S. 294)*. Geht in Methanol bei längerer Einw. von ultraviolettem Licht zu 40% in Methyläther-3-nitro-cumarinsäure über (STOERMER, *B.* 44, 655).

Methyläther-3-nitro-cumarinsäure $C_{10}H_9O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ *(S. 294)*. *B.* Bei längerer Einw. von ultraviolettem Licht auf Methyläther-3-nitro-cumarsäure in Methanol (STOERMER, *B.* 44, 655).

Methyläther-3-nitro-cumarsäuremethylester $C_{11}H_{11}O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 294)*. Geht in Methanol bei längerer Einw. von ultraviolettem Licht zu 80% in Methyläther-3-nitro-cumarinsäuremethylester über (STOERMER, *B.* 44, 654).

Methyläther-3-nitro-cumarinsäuremethylester $C_{11}H_{11}O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 294)*. *B.* Entsteht bei längerer Einw. von ultraviolettem Licht auf Methyläther-3-nitro-cumarsäuremethylester in Methanol (STOERMER, *B.* 44, 654).

5-Nitro-cumarinsäure $C_9H_7O_5N = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von 6-Nitro-cumarin in Natronlauge entsteht 5-nitro-cumarinsaures Natrium (CLAYTON, *Soc.* 97, 2106). — Die Salze liefern beim Ansäuern 6-Nitro-cumarin. — $Ag_2C_9H_5O_5N$. Orangeroter Niederschlag.

Methyläther-5-nitro-cumarinsäure $C_{10}H_9O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt Methyläther-5-nitro-cumarinsäuremethylester mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf 100° (CLAYTON, *Soc.* 97, 2107). — Nadeln (aus Alkohol oder verd. Essigsäure). F: 202—203°. — $AgC_{10}H_8O_5N$. Fast farbloses Pulver.

Äthyläther-5-nitro-cumarsäure $C_{11}H_{11}O_5N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Nitro-2-äthoxy-benzaldehyd beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (CLAYTON, *Soc.* 97, 2109). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 194—195°. — $AgC_{11}H_{10}O_5N$. Amorph.

Äthyläther-5-nitro-cumarinsäure $C_{11}H_{11}O_5N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt Äthyläther-5-nitro-cumarinsäureäthylester mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf 100° (CLAYTON, *Soc.* 97, 2107). — Nadeln. F: 171—172°. — $AgC_{11}H_{10}O_5N$. Fast farbloses Pulver.

Methyläther-5-nitro-cumarsäuremethylester $C_{11}H_{11}O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Methyläther-5-nitro-cumarsäure und Methyljodid in Äther bei 100° (CLAYTON, *Soc.* 97, 2108). — Nadeln (aus Alkohol). F: 163°.

Methyläther-5-nitro-cumarinsäuremethylester $C_{11}H_{11}O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von 5-nitro-cumarinsaurem Silber mit Methyljodid in Äther (CLAYTON, *Soc.* 97, 2107). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124—125°.

Äthyläther-5-nitro-cumarsäuremethylester $C_{12}H_{13}O_5N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Äthyläther-5-nitro-cumarsäure und Methyljodid in Äther bei 100° (CLAYTON, *Soc.* 97, 2109). — Nadeln (aus Alkohol). F: 141—142°.

Äthyläther-5-nitro-cumarinsäuremethylester $C_{12}H_{13}O_5N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Äthyläther-5-nitro-cumarinsäure und Methyljodid in Äther bei 100° (CLAYTON, *Soc.* 97, 2108). — Nadeln (aus Alkohol). F: 111—113°.

Methyläther-5-nitro-cumarsäureäthylester $C_{12}H_{13}O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Methyläther-5-nitro-cumarsäure und Äthyljodid in Äther bei 100° (CLAYTON, *Soc.* 97, 2108). — Nadeln (aus Alkohol). F: 85°.

Methyläther-5-nitro-cumarinsäureäthylester $C_{12}H_{13}O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Methyläther-5-nitro-cumarinsäure und Äthyljodid in Äther bei 100° (CLAYTON, *Soc.* 97, 2108). — Nadeln (aus Alkohol). F: 75—77°.

Äthyläther-5-nitro-cumarinsäureäthylester $C_{13}H_{15}O_5N = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Schütteln von 5-nitro-cumarinsaurem Silber mit Äthyljodid in Äther (CLAYTON, *Soc.* **97**, 2107). — Nadeln (aus Alkohol). F: 104—105°.

3.5-Dinitro-cumarinsäure $C_9H_6O_7N_2 = HO\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht bei Einw. von heißer Natronlauge auf 6.8-Dinitro-cumarin (CLAYTON, *Soc.* **97**, 1407). — Gelbe Nadeln (aus Äther). F: ca. 153° (Zers.). — Beim Erhitzen der Lösung in Wasser oder Alkohol entsteht 6.8-Dinitro-cumarin.

2-Mercapto-zimtsäure $C_9H_8O_2S = HS\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Eindampfen einer Lösung von 2-Rhodan-zimtsäure und Natriumsulfid in Natronlauge (CHMELEWSKY, FRIEDLÄNDER, *B.* **46**, 1905). Durch Reduktion von Diphenyldisulfid-diacrylsäure-(2.2′) (s. u.) mit Zinkstaub und siedender Natronlauge (CH., FR., *B.* **46**, 1906). Man diazotiert 2-Amino-zimtsäure, führt die Diazoverbindung in den entsprechenden Xanthogensäureester ($C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$) über und verseift diesen (CH., FR., *B.* **46**, 1903). — Fast farblose Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unscharf bei ca. 165° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, weniger in Benzol. — Beim Kochen mit Schwefelsäure oder besser mit Acetanhydrid entsteht 1-Thio-cumarin. Beim Schmelzen unter Luftzutritt erhält man 1-Thio-cumarin, Diphenyldisulfid-diacrylsäure-(2.2′) und Thionaphthen. Bei Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung erhält man Thionaphthen. Wird durch Natriumamalgam in schwach alkalischer Lösung zu 2-Mercapto-hydrozimtsäure reduziert. — Die wäßr. Lösung gibt mit Bleiacetat einen gelben Niederschlag.

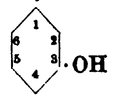
2-Methylmercapto-zimtsäure $C_{10}H_{10}O_2S = CH_3\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Mercapto-zimtsäure und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (CHMELEWSKY, FRIEDLÄNDER, *B.* **46**, 1906). — Blättchen (aus Benzol und verd. Alkohol). F: 176°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr wenig in kaltem Wasser.

2-Rhodan-zimtsäure $C_{10}H_7O_2NS = NC\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Amino-zimtsäure durch Diazotieren und Behandeln mit einer Kaliumcuprorhodanid-Lösung (CHMELEWSKY, FRIEDLÄNDER, *B.* **46**, 1905). — Nadeln (aus Xylol). F: 175°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in Benzol, schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Ligroin.

Diphenyldisulfid-diacrylsäure-(2.2′) $C_{18}H_{14}O_4S_2 = HO_2C\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot S\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Man diazotiert 2-Amino-zimtsäure und behandelt die entstandene Diazoniumverbindung mit Na_2S_2-Lösung (CHMELEWSKY, FRIEDLÄNDER, *B.* **46**, 1906). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 221°. Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr wenig in heißem Wasser. — Wird durch Zinkstaub und siedende Natronlauge zu 2-Mercapto-zimtsäure reduziert.

2-Mercapto-zimtsäuremethylester $C_{10}H_{10}O_2S = HS\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Mercapto-zimtsäure und methylalkoholischer Salzsäure (CHMELEWSKY, FRIEDLÄNDER, *B.* **46**, 1906). — Tafeln. F: 114°.

2. ***β-[3-Oxy-phenyl]-acrylsäuren, 3-Oxy-zimtsäuren*** $C_9H_8O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$.



a) ***Feste Form, m-Cumarsäure*** $C_9H_8O_3$ *(S. 294)*, s. nebenstehende Formel. — F: 193° (POSNER, *J. pr.* [2] **82**, 428). — Bei kurzem Kochen mit Hydroxylamin und Methanol entsteht eine Verbindung vom Schmelzpunkt 129—130°; bei vielstündigem Kochen mit Hydroxylamin und Alkohol erhält man β-Amino-hydro-m-cumarsäure (P., *A.* **389**, 50, 51).

Methyläther-m-cumarsäure $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ *(S. 295)*. *B.* Aus 3-Methoxy-benzaldehyd, Malonsäure und alkoh. Ammoniak bei 120° (POSNER, *J. pr.* [2] **82**, 430). Man erhitzt 3-Methoxy-benzalmalonsäure auf 180° (BAUER, VOGEL, *J. pr.* [2] **88**, 340). — Nadeln (aus Wasser). F: 117°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, löslich in heißem Wasser (B., V.). — Bei Einw. von 1 Mol Brom auf die Lösung in Eisessig entsteht Methyläther-6-brom-m-cumarsäure; Einw. von 2 Mol Brom in Eisessig: H. DAVIES, W. DAVIES, *Soc.* **1928**, 602; vgl. B., V.

m-Cumarsäuremethylester $C_{10}H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 295)*. Krystalle (aus verd. Methanol). F: 87—88° (POSNER, *J. pr.* [2] **82**, 428). — Beim Kochen mit Hydroxylamin und Methanol entsteht die Verbindung $HO\cdot N[CH(C_6H_4\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C(OH):N\cdot OH]_2$ (?) (Syst. No. 1939); beim Kochen mit Hydroxylamin und Alkohol erhält man β-Amino-hydro-m-cumarsäure (P., *A.* **389**, 52).

Methyläther-m-cumarsäuremethylester $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 295)*. Kp_{748}: 305—307° (korr.) (POSNER, *J. pr.* [2] **82**, 431).

6-Brom-3-methoxy-zimtsäure, Methyläther-6-brom-m-cumarsäure $C_{10}H_9O_3Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht bei Einw. von 1 Mol Brom auf Methyläther-m-cumarsäure in Eisessig (H. DAVIES, W. DAVIES, *Soc.* **1928**, 603; vgl. BAUER, VOGEL, *J. pr.* [2] **88**, 341). — Nadeln (aus Benzol). F: 189° (D., D.). — Bei Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht 6-Brom-3-methoxy-benzoesäure (D., D.).

b) ***Flüssige Form, Allo-3-oxy-zimtsäure*** $C_9H_8O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Man diazotiert Allo-3-amino-zimtsäure in sehr verdünnter Salzsäure mit Natriumnitrit und erwärmt die Lösung auf 60—70° (WOLLRING, *B.* **47**, 114). — Öl. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam Hydro-m-cumarsäure.

3. ***β-[4-Oxy-phenyl]-acrylsäuren, 4-Oxy-zimtsäuren*** $C_9H_8O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$.

β α
CH:CH·CO₂H
(Benzolring, Stellungen 1–6)
OH

a) ***Höherschmelzende Form, p-Cumarsäure*** $C_9H_8O_3$ *(S. 297)*, s. nebenstehende Formel; die Stellungsbezeichnung gilt auch für die in diesem Handbuch gebrauchten, von „p-Cumarsäure" abgeleiteten Namen. — *V.* In gebundener Form in der Curaçao-Aloe (TUTIN, NAUNTON, *C.* **1914** I, 157). In freier Form in den Blättern und Zweigen von Daviesia latifolia R. Br. (POWER, SALWAY, *Soc.* **105**, 770) und in den Blüten von Trifolium pratense L. (P., S., *Soc.* **97**, 235). — *B.* Beim Kochen von Carthamin (Syst. No. 4865) mit verd. Kalilauge oder bei Einw. von Wasserstoffperoxyd auf eine Lösung von Carthamin in Sodalösung (KAMETAKA, PERKIN, *Soc.* **97**, 1420). — Vorschriften zur *Darst.* von p-Cumarsäure aus 4-Oxy-benzaldehyd und Acetanhydrid: SONN, *B.* **46**, 4052; v. KONEK, PACSU, *B.* **51**, 856. — F: 215° (Zers.) (POWER, SALWAY, *Soc.* **97**, 236), 210° (Zers.) (P., S., *Soc.* **105**, 770), 206° (ROTH, STOERMER, *B.* **46**, 268; v. K., P.). Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 992,1 kcal/Mol; 1 l Wasser löst bei 25° 1,305 g (R., ST., *B.* **46**, 268, 271). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: R., ST. Elektrolytische Dissoziationskonstante k in wäßr. Lösung bei 25°: $2,3 \times 10^{-5}$ (R., ST.). — Geht in ultraviolettem Licht in Allo-4-oxy-zimtsäure über (ROTH, STOERMER, *B.* **46**, 268 Anm.). Addiert in wäßr. Lösung leicht 1 Mol $NaHSO_3$ (BOUGAULT, MOUCHEL-LA-FOSSE, *C. r.* **156**, 397).

4-Methoxy-zimtsäure, Methyläther-p-cumarsäure $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ *(S. 298)*. *V.* In veresterter Form in den Rhizomen und Wurzeln von Veronica virginica L. (POWER, ROGERSON, *Soc.* **97**, 1953). — *B.* {Diese wird auch erhalten durch Einw. von Malonsäure auf Anisaldehyd . . . (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2606)}; vgl. MANCHOT, *A.* **387**, 281). Bei der Oxydation des Kaliumsalzes der 4-Methoxy-benzalbrenztraubensäure mit Wasserstoffperoxyd in alkoh. Lösung (LUBRZYNSKA, SMEDLEY, *Biochem. J.* **7**, 378). Beim Erwärmen von Yangonin (Syst. No. 2534) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (BORSCHE, GERHARDT, *B.* **47**, 2910). Bei der Einw. von ultraviolettem Licht auf eine Lösung von Allo-4-methoxy-zimtsäure in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart einer Spur Brom (STOERMER, *B.* **44**, 657). — F: 170°, Klärungspunkt: 185° (ROTH, STOERMER, *B.* **46**, 269). Funkeln der flüssigen Krystalle unter dem Mikroskop: MAUGUIN, *C. r.* **154**, 1359. Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1163,6 kcal/Mol (R., ST.). Benzol löst bei 18° 0,1% (ST., *B.* **44**, 656); 1 l Wasser löst bei 25° 0,071 g (R., ST., *B.* **46**, 271). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: R., ST. Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $2,1 \times 10^{-5}$ (R., ST.). — Bei Einw. von ultraviolettem Licht auf die Lösung in Methanol oder Eisessig oder auf die Lösung des Natriumsalzes in Wasser entstehen ca. 20—25% Allo-4-methoxy-zimtsäure (ST.). Läßt sich durch Einw. von Sonnenlicht nicht polymerisieren (ST., FOERSTER, *B.* **52**, 1263). Bei kürzerem Kochen von Methyläther-p-cumarsäure mit Hydroxylamin und Methanol entsteht die Verbindung $6C_{10}H_{10}O_3 + NH_2 \cdot OH$ (s. u.); bei längerem Kochen erhält man β-Amino-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäure (POSNER, *A.* **389**, 61, 62). Liefert beim Erhitzen mit Bleirhodanid auf 240° eine geringe Menge Methyläther-p-cumarsäurenitril (GOLDSCHMIEDT, v. FRAENKEL, *M.* **35**, 385). — $6C_{10}H_{10}O_3 + NH_2 \cdot OH$. Krystallpulver (aus Methanol). Schmilzt nicht bis 300° (P.).

Carbomethoxy-p-cumarsäure $C_{11}H_{10}O_5 = CH_3 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus p-Cumarsäure und Chlorameisensäuremethylester in alkal. Lösung unter Kühlung (SONN, *B.* **46**, 4052). — Tafeln oder Prismen (aus Aceton). Nadeln (aus Wasser). F: 198—199° (unkorr.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Aceton, löslich in Essigester, schwer löslich in Äther, Chloroform und Wasser, unlöslich in Benzol und Ligroin.

p-Cumarsäuremethylester $C_{10}H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 299)*. *B.* Man erhitzt p-Cumarsäure mit Methanol und konz. Schwefelsäure unter Druck auf 75—80° (E. FISCHER, NOURI, *B.* **50**, 619). — Tafeln (aus Alkohol), Nadeln (aus Petroläther). F:

136—137° (v. KONEK, PACSU, *B.* 51, 857), 139—140° (korr.) (POSNER, *J. pr.* [2] 82, 428; F., N.). Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Essigester, schwer in Petroläther (F., N.).

Methyläther-p-cumarsäuremethylester $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 299)*. Kp_{758}: 314—315° (korr.) (POSNER, *J. pr.* [2] 82, 432).

Benzoyl-p-cumarsäuremethylester $C_{17}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Cumarsäuremethylester, Benzoylchlorid und Alkali (POWER, SALWAY, *Soc.* 97, 235). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129°.

[4-Nitro-benzoyl]-p-cumarsäuremethylester $C_{17}H_{13}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von p-Cumarsäuremethylester in Natronlauge mit einer äther. Lösung von 4-Nitro-benzoylchlorid (v. KONEK, PACSU, *B.* 51, 857). — Nadeln (aus Essigsäureanhydrid). F: 203°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Chloroform, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Ligroin, Petroläther, Äther und Benzol. — Wird durch Laugen unter Rotfärbung verseift.

[4-Nitro-hydrocinnamoyl]-p-cumarsäuremethylester $C_{19}H_{17}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorstehenden Verbindung (v. KONEK, PACSU, *B.* 51, 860). — Nadeln (aus Alkohol). F: 131—132°. Löslich in Benzol, Chloroform, warmem Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Äther und Ligroin. — Wird durch Laugen unter Rotfärbung verseift.

Methyläther-p-cumarsäureäthylester $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 299)*. *B.* Aus Methyläther-p-cumarsäure durch Behandlung mit Alkohol und Schwefelsäure (v. AUWERS, *A.* 413, 268). — Kp_{12}: 177—180°. $D_4^{20,5}$: 1,0668. $n_\alpha^{20,5}$: 1,5532; $n_D^{20,5}$: 1,562; $n_\beta^{20,5}$: 1,5883.

p-Cumarsäure-[3.5-dioxy-phenylester], Mono-[4-oxy-cinnamoyl]-phloroglucin $C_{15}H_{12}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus 2.4(oder 2.6)-Dioxy-6(oder 4)-[4-oxy-cinnamoyl-oxy]-benzoesäure beim Erhitzen unter vermindertem Druck auf ca. 210° (SONN, *B.* 46, 4055). — Fast farbloses Pulver (aus Äther mit Benzol oder Petroläther gefällt). Schmilzt gegen 200°. Ziemlich leicht löslich in heißem Äther, sehr wenig in Benzol.

[Carbomethoxy-p-cumarsäure]-anhydrid(?) $C_{22}H_{18}O_9 = [CH_3 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot CO]_2O$ (?). *B.* Eine Verbindung, der vermutlich diese Konstitution zukommt, entsteht als Nebenprodukt bei der Kondensation von Carbomethoxy-p-cumarsäurechlorid mit Acetessigester und Natriumäthylat in Äther (LAMPE, GODLEWSKA, *B.* 51, 1357). — Krystalle (aus Toluol). F: 168—170°. Schwer löslich in Äther.

Carbomethoxy-p-cumarsäurechlorid $C_{11}H_9O_4Cl = CH_3 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot COCl$. *B.* Aus Carbomethoxy-p-cumarsäure und Phosphorpentachlorid in Chloroform (SONN, *B.* 46, 4053). — Prismen oder Nadeln (aus CCl_4). F: 137—138° (unkorr.); leicht löslich in heißem Chloroform, in Essigester und Aceton, schwer in heißem Benzol, Ligroin und Äther (S.). — Beim Behandeln mit 1 Mol Acetessigester und Natriumäthylat in Äther erhält man α-[4-(Carbomethoxy-oxy)-cinnamoyl]-acetessigsäureäthylester und [Carbomethoxy-p-cumarsäure]-anhydrid (?) (LAMPE, GODLEWSKA, *B.* 51, 1356).

p-Cumarsäureamid $C_9H_9O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man sättigt p-Cumarsäuremethylester in methylalkoholischer Lösung mit Ammoniak unter Kühlung und erhitzt 40 Stdn. unter Druck auf 100—105° (E. FISCHER, NOURI, *B.* 50, 619). — Blättchen (aus Wasser). F: 193—194° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, sehr wenig in Äther, Petroläther und Benzol.

4-Methoxy-zimtsäureamid, Methyläther-p-cumarsäureamid $C_{10}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 299)*. *B.* In eine Lösung von Methyläther-p-cumarsäurechlorid in Benzol leitet man Ammoniak ein und fügt dann wäßr. Ammoniak hinzu (WEERMAN, *R.* 37, 2). Man behandelt Allo-4-methoxy-zimtsäure mit PCl_5 auf dem Wasserbad und gießt in konz. Ammoniak ein (STOERMER, *B.* 44, 657). Bei Einw. von Sonnenlicht auf eine Lösung von Allo-4-methoxy-zimtsäureamid in Äther in Gegenwart einer Spur Brom (ST.). — Geht in Äther bei sehr langer Einw. von ultraviolettem Licht zu ca. 50% in Allo-4-methoxy-zimtsäureamid über (ST.). Liefert beim Behandeln mit Natriumhypochlorit-Lösung in Methanol 4-Methoxy-styrylcarbamidsäuremethylester (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 544) (W.).

Acetyl-p-cumarsäureamid $C_{11}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus p-Cumarsäureamid und Essigsäureanhydrid in Pyridin in der Kälte (E. FISCHER, NOURI, *B.* 50, 620). — Platten (aus verd. Alkohol oder Essigester). F: 189—191° (korr.). Leicht löslich in Aceton, löslich in heißem Alkohol, Essigester und Chloroform, schwer löslich in heißem Wasser, Äther und Benzol. — Liefert beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid Acetyl-p-cumarsäurenitril.

p-Cumarsäurenitril $C_9H_7ON = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CN$ (*vgl. S. 299*). *B.* Aus Acetyl-p-cumarsäurenitril durch Verseifen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (E. FISCHER, NOURI, *B.* **50**, 620). — Prismen (aus Wasser). F: 138—139° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Essigester und heißem Benzol, ziemlich schwer in heißem Wasser, sehr wenig in Petroläther. — Kondensiert sich mit Phloroglucin in Äther bei Gegenwart von Zinkchlorid und Chlorwasserstoff zu einer Verbindung, die bei der Zersetzung durch Wasser 5.7-Dioxy-4-[4-oxy-phenyl]-3.4-dihydro-cumarin (Syst. No. 2556) liefert (F., N., *B.* **50**, 699). — Die wäßrig-alkoholische Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine schwach grünblaue Färbung (F., N., *B.* **50**, 621).

Methyläther-p-cumarsäurenitril $C_{10}H_9ON = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CN$. *B.* Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Methyläther-p-cumarsäure mit Bleirhodanid auf 240° (GOLDSCHMIEDT, v. FRAENKEL, *M.* **35**, 385). — Krystalle (aus Alkohol). F: 64°. Kp_{30}: 218—222°; Kp_{12}: 165—172°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam β-[4-Methoxy-phenyl]-propionsäurenitril.

Acetyl-p-cumarsäurenitril $C_{11}H_9O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CN$. *B.* Man erhitzt Acetyl-p-cumarsäureamid mit der 4-fachen Menge Phosphoroxychlorid 10 Min. auf 70° (E. FISCHER, NOURI, *B.* **50**, 620). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 117—118° (korr.). Sehr leicht löslich in Aceton und Chloroform, leicht in Essigester und heißem Alkohol, ziemlich schwer in Äther und heißem Wasser, sehr wenig in Petroläther.

b) ***Niedrigerschmelzende Form, Allo-4-oxy-zimtsäure*** $C_9H_8O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Bei Einw. von ultraviolettem Licht auf p-Cumarsäure (ROTH, STOERMER, *B.* **46**, 268 Anm.). — F: 126—127°. Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 997,2 kcal/Mol. 1 l Wasser löst bei 25° 3,94 g (R., ST., *B.* **46**, 271). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: R., ST. Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $8,4 \times 10^{-5}$ (R., ST.).

Allo-4-methoxy-zimtsäure $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Man läßt ultraviolettes Licht auf eine Lösung von Methyläther-p-cumarsäure in Methanol oder Eisessig oder auf eine Lösung des Natriumsalzes der Methyläther-p-cumarsäure in Wasser einwirken (STOERMER, *B.* **44**, 656). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther oder aus Wasser). F: 66° (ROTH, STOERMER, *B.* **46**, 269). Bildet keine krystallinisch-flüssige Phase (ST.). Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1173,0 kcal/Mol (R., ST., *B.* **46**, 269). Ist in den meisten Lösungsmitteln sehr viel leichter löslich als Methyläther-p-cumarsäure; bei 18° löst Benzol 34,0%, Petroläther 0,3% (ST.); 1 l Wasser löst bei 25° 1,965 g (R., ST., *B.* **46**, 272). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: R., ST. Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $9,3 \times 10^{-5}$ (R., ST.). — Bei Einw. von ultraviolettem Licht auf die Lösung in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart einer Spur Brom entsteht Methyläther-p-cumarsäure (ST.). Wird durch Sonnenlicht nicht polymerisiert (ST., FOERSTER, *B.* **52**, 1263). Bei Einw. von Phosphorpentachlorid ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbad und nachfolgendem Behandeln mit konz. Ammoniak entsteht Methyläther-p-cumarsäureamid, bei Verwendung von Äther als Lösungsmittel erhält man Allo-4-methoxy-zimtsäureamid (ST.).

Allo-4-methoxy-zimtsäureamid $C_{10}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Entsteht bei längerer Einw. von ultraviolettem Licht auf eine Lösung von Methyläther-p-cumarsäureamid in Äther (STOERMER, *B.* **44**, 657). Bei Einw. von PCl_5 auf eine Lösung von Allo-4-methoxy-zimtsäure in Äther auf dem Wasserbad und nachfolgendem Behandeln mit konz. Ammoniak (ST.). — Krystalle (aus Methanol). F: 129°. — Bei Einw. von Sonnenlicht auf die Lösung in Äther in Gegenwart einer Spur Brom entsteht Methyläther-p-cumarsäureamid.

c) ***Substitutionsprodukte der 4-Oxy-zimtsäuren*** $C_9H_8O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$.

α-Chlor-4-oxy-zimtsäure, α-Chlor-p-cumarsäure $C_9H_7O_3Cl = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CCl \cdot CO_2H$. *B.* Man diazotiert trans-α-Chlor-4-amino-zimtsäure in verd. Salzsäure mit $NaNO_2$ und erwärmt das Reaktionsgemisch auf 55° (PFEIFFER, *B.* **47**, 1763). — Hellgelbes Krystallpulver (aus Wasser). F: 242° (Zers.). Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther und Aceton, schwer in Chloroform, Benzol und Ligroin.

α-Chlor-4-acetoxy-zimtsäure, Acetyl-α-chlor-p-cumarsäure $C_{11}H_9O_4Cl = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CCl \cdot CO_2H$. *B.* Man kocht α-Chlor-4-oxy-zimtsäure mit Acetanhydrid und etwas Tierkohle (PFEIFFER, *B.* **47**, 1763). Man erwärmt α.β-Dichlor-β-[4-acetoxy-phenyl]-propionsäure mit Pyridin auf dem Wasserbad (PF., *B.* **47**, 1764). — Nadeln mit $^1/_2 C_6H_6$ (aus Benzol). F: 164—167°. Leicht löslich in Äther, Aceton, heißem Benzol und heißem Wasser. Verliert an der Luft oder bei schwachem Erwärmen schnell das Krystallbenzol.

3.5-Dijod-4-oxy-zimtsäure, 3.5-Dijod-p-cumarsäure $C_9H_6O_3I_2$ = HO·$C_6H_2I_2$·CH:CH·CO_2H *(S. 299)*. F: 247° (Zers.) (WHEELER, JOHNS, *Am.* **43**, 16).

3.5-Dijod-4-methoxy-zimtsäure, Methyläther-3.5-dijod-p-cumarsäure $C_{10}H_8O_3I_2$ = CH_3·O·$C_6H_2I_2$·CH:CH·CO_2H. *B.* Man kocht 3.5-Dijod-dl-tyrosin mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge, dampft ein und erwärmt den in Wasser unlöslichen Teil des Rückstandes mit wäßr. Natronlauge (WHEELER, JOHNS, *Am.* **43**, 15). Entsteht neben 3.5-Dijod-4-methoxy-zimtsäuremethylester beim Erwärmen von 3.5-Dijod-4-oxy-zimtsäure mit Methyljodid und wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (WH., J., *Am.* **43**, 16). — Nadeln (aus Chloroform). F: 202—203°. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, fast unlöslich in Wasser. — $NaC_{10}H_7O_3I_2$. Plättchen oder Säulen (aus Wasser). — Weitere Salze: WH., J.

3.5-Dijod-4-methoxy-zimtsäuremethylester, Methyläther-3.5-dijod-p-cumarsäure-methylester $C_{11}H_{10}O_3I_2$ = CH_3·O·$C_6H_2I_2$·CH:CH·CO_2·CH_3. *B.* Beim Kochen von 3.5-Dijod-4-methoxy-zimtsäure mit Methanol und konz. Schwefelsäure (WHEELER, JOHNS, *Am.* **43**, 18). Entsteht neben 3.5-Dijod-4-methoxy-zimtsäure beim Erwärmen von 3.5-Dijod-4-oxy-zimtsäure mit Methyljodid und wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (WH., J., *Am.* **43**, 16, 18). — Plättchen (aus Alkohol). F: 173—174°. Unlöslich in Wasser; 100 cm³ siedender 95%iger Alkohol lösen 1,4 g.

3.5-Dijod-4-methoxy-zimtsäureäthylester, Methyläther-3.5-dijod-p-cumarsäure-äthylester $C_{12}H_{12}O_3I_2$ = CH_3·O·$C_6H_2I_2$·CH:CH·CO_2·C_2H_5. *B.* Beim Kochen von 3.5-Dijod-4-methoxy-zimtsäure mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (WHEELER, JOHNS, *Am.* **43**, 18). — Prismen (aus Alkohol). F: 135°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser.

3-Nitro-4-oxy-zimtsäure, 3-Nitro-p-cumarsäure $C_9H_7O_5N$ = HO·$C_6H_3(NO_2)$·CH:CH·CO_2H *(vgl. S. 299)*. *B.* Man erhitzt 3-Nitro-4-methoxy-zimtsäure mit Bromwasserstoff-Eisessig auf 100° (JOHNSON, KOHMANN, *Am. Soc.* **37**, 165). Man kocht das Jodmethylat der α-Dimethylamino-β-[3-nitro-4-oxy-phenyl]-propionsäure oder die Verbindung HO·$C_6H_3(NO_2)$·CH_2·CH[N(CH_3)$_3$I]·CO·O·N(CH_3)$_3$·CH(CO_2H)·CH_2·$C_6H_3(NO_2)$·OH (Syst. No. 1911) mit 10%iger Natronlauge (J., K., *Am. Soc.* **37**, 1876, 1877). — Farblose Nadeln (aus Wasser), gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 223° (Zers.). Unlöslich in kaltem Wasser. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 4-Oxy-3-amino-zimtsäure. — Natriumsalz. Rot. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

3-Nitro-4-methoxy-zimtsäure, Methyläther-3-nitro-p-cumarsäure $C_{10}H_9O_5N$ = CH_3·O·$C_6H_3(NO_2)$·CH:CH·CO_2H *(vgl. S. 299)*. *B.* Durch 8-stündiges Erhitzen von 21 g 3-Nitro-anisaldehyd mit 12,6 g Natriumacetat und 29,4 g Essigsäureanhydrid auf 140—150° (JOHNSON, KOHMANN, *Am. Soc.* **37**, 165). — Prismen oder Platten (aus Alkohol), Nadeln (aus Wasser). F: 247—248°. Schwer löslich in heißem Wasser, Äther und Chloroform.

3-Nitro-4-oxy-zimtsäuremethylester, 3-Nitro-p-cumarsäuremethylester $C_{10}H_9O_5N$ = HO·$C_6H_3(NO_2)$·CH:CH·CO_2·CH_3. *B.* Aus 3-Nitro-4-oxy-zimtsäure und methylalkoholischer Schwefelsäure (JOHNSON, KOHMANN, *Am. Soc.* **37**, 166). Beim Erhitzen von 3-Nitro-4-oxy-zimtsäure mit methylalkoholischer Kalilauge und Methyljodid (J., K.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 142—144°.

3-Nitro-4-oxy-zimtsäureäthylester, 3-Nitro-p-cumarsäureäthylester $C_{11}H_{11}O_5N$ = HO·$C_6H_3(NO_2)$·CH:CH·CO_2·C_2H_5 *(S. 300)*. *B.* Aus 3-Nitro-4-oxy-zimtsäure und alkoh. Schwefelsäure (JOHNSON, KOHMANN, *Am. Soc.* **37**, 166). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 110—111°.

3-Nitro-4-methoxy-zimtsäureäthylester, Methyläther-3-nitro-p-cumarsäure-äthylester $C_{12}H_{13}O_5N$ = CH_3·O·$C_6H_3(NO_2)$·CH:CH·CO_2·C_2H_5 *(S. 300)*. Prismen (aus Alkohol). F: 99—100° (JOHNSON, KOHMANN, *Am. Soc.* **37**, 166).

4. ***β-Oxy-β-phenyl-acrylsäure, β-Oxy-zimtsäure*** $C_9H_8O_3$ = C_6H_5·C(OH):CH·CO_2H ist desmotrop mit Benzoylessigsäure C_6H_5·CO·CH_2·CO_2H (Syst. No. 1290).

β-Äthoxy-zimtsäure $C_{11}H_{12}O_3$ = C_6H_5·C(O·C_2H_5):CH·CO_2H *(S. 300)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: LEY, *B.* **51**, 1811, 1819.

β-Phenoxy-zimtsäure $C_{15}H_{12}O_3$ = C_6H_5·C(O·C_6H_5):CH·CO_2H *(S. 300)*. *B.* {Der Äthylester entsteht . . . (RUHEMANN, BEDDOW, *Soc.* **77**, 985, 986)}; zur Verseifung verwendet man zweckmäßig nur 1 Mol alkoh. Kalilauge (R., *B.* **46**, 2192; vgl. ferner BOGERT, MARCUS, *Am. Soc.* **41**, 88). — Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 127°, schmilzt bei 143—145° (korr.) (B., M.). — Beim Behandeln der Lösung in Benzol mit PCl_5 entsteht β-Phenoxy-zimtsäurechlorid, das beim Erhitzen im Vakuum (R., *B.* **46**, 3384 Anm. 2) oder beim Behandeln mit $AlCl_3$ in Benzol (R., *B.* **46**, 2192; B., M., *Am. Soc.* **41**, 89) Flavon (Syst. No. 2468) liefert.

β-Carvacryloxy-zimtsäure $C_{19}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot C[O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2]:CH \cdot CO_2H$. *B.* Man kocht β-Carvacryloxy-zimtsäureäthylester mit der berechneten Menge alkoh. Kalilauge (RUHEMANN, *B.* **46**, 2195). — Krystalle (aus Petroläther). Schmilzt unter Entwicklung von CO_2 zwischen 103° und 127°. — Bei nacheinanderfolgendem Behandeln der Lösung in Benzol mit PCl_5 und $AlCl_3$ erhält man 8-Methyl-5-isopropyl-flavon (Syst. No. 2468).

β-[Naphthyl-(2)-oxy]-zimtsäure $C_{19}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_{10}H_7):CH \cdot CO_2H$. *B.* Man verseift β-[Naphthyl-(2)-oxy]-zimtsäureäthylester durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (RUHEMANN, *B.* **47**, 121). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 164° (Zers.). Leicht löslich in siedendem Benzol und Alkohol, unlöslich in Wasser. — Bei nacheinanderfolgendem Behandeln der Lösung in Benzol mit PCl_5 und $AlCl_3$ erhält man 5.6-Benzo-flavon (Syst. No. 2471).

β-Methoxy-zimtsäuremethylester $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 301)*. *B.* Man kocht Benzoylessigsäuremethylester-dimethylacetal mit Acetanhydrid (CLAISEN bei v. AUWERS, *A.* **413**, 274). — Kp_7: 143—144°; Kp_{16}: 157—158°. $D_4^{14,1}$: 1,1223; $D_4^{24,7}$: 1,1179. $n_\alpha^{13,8}$: 1,5460; $n_D^{13,8}$: 1,552; $n_\beta^{13,8}$: 1,5685; $n_\gamma^{13,8}$: 1,5836; $n_\alpha^{24,7}$: 1,5434; $n_D^{24,7}$: 1,550; $n_\beta^{24,7}$: 1,5664; $n_\gamma^{24,7}$: 1,5819.

β-Äthoxy-zimtsäureäthylester $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_2H_5):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 301)*. *B.* Man kocht Benzoylessigsäureäthylester-diäthylacetal mit Acetanhydrid (CLAISEN bei v. AUWERS, *A.* **413**, 275). — $Kp_{13,5}$: 165°; $D_4^{24,4}$: 1,0594; $n_\alpha^{24,5}$: 1,5251; $n_D^{24,5}$: 1,531; $n_\beta^{24,5}$: 1,5456; $n_\gamma^{24,5}$: 1,5595 (v. AU.). Zum ultravioletten Absorptionsspektrum in Alkohol vgl. LEY, *B.* **51**, 1812.

β-Phenoxy-zimtsäureäthylester $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_6H_5):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 302)*. *B.* {Durch Einw. von Natriumphenolat . . . (RUHEMANN, BEDDOW, *Soc.* **77**, 986, 987}; vgl. BOGERT, MARCUS, *Am. Soc.* **41**, 87).

β-Carvacryloxy-zimtsäureäthylester $C_{21}H_{24}O_3 = C_6H_5 \cdot C[O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2]:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenylpropiolsäureäthylester und einer heißen Lösung von Natrium in überschüssigem Carvacrol (RUHEMANN, *B.* **46**, 2194). — Gelbes Öl. Kp_{12}: 225°.

β-[Naphthyl-(2)-oxy]-zimtsäureäthylester $C_{21}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_{10}H_7):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man kocht Phenylpropiolsäureäthylester mit einer Suspension von Natrium-β-naphtholat in Toluol (RUHEMANN, *B.* **47**, 121). — Blättchen (aus Alkohol). F: 161—162°. Kp_{23}: 285—290°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol.

β-[Carbäthoxy-oxy]-zimtsäureäthylester, [β-Oxy-zimtsäureäthylester]-O-carbonsäureäthylester $C_{14}H_{16}O_5 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 302)*. *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei nacheinanderfolgender Umsetzung von Acetophenon mit Natriumamid und Chlorameisensäureäthylester in Äther, Benzol oder Toluol (HALLER, BAUER, *C. r.* **152**, 556; *A. ch.* [10] **1**, 288). — Kp_{13}: 205—208°.

β-Phenylmercapto-zimtsäure $C_{15}H_{12}O_2S = C_6H_5 \cdot C(S \cdot C_6H_5):CH \cdot CO_2H$ *(S. 303)*. Liefert bei nacheinanderfolgender Behandlung mit PCl_5 und $AlCl_3$ in Benzol Thioflavon (Syst. No. 2468) (RUHEMANN, *B.* **46**, 2196).

β-o-Tolylmercapto-zimtsäure $C_{16}H_{14}O_2S = C_6H_5 \cdot C(S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3):CH \cdot CO_2H$. *B.* Man kocht β-o-Tolylmercapto-zimtsäureäthylester mit der berechneten Menge alkoh. Kalilauge (RUHEMANN, *B.* **46**, 3387). — Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 148°; F: 160—161° (Zers.). Schwer löslich in Petroläther. — Beim Erhitzen entsteht α-o-Tolylmercapto-styrol.

β-p-Tolylmercapto-zimtsäure $C_{16}H_{14}O_2S = C_6H_5 \cdot C(S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3):CH \cdot CO_2H$. *B.* Man kocht β-p-Tolylmercapto-zimtsäureäthylester mit der berechneten Menge alkoh. Kalilauge (RUHEMANN, *B.* **46**, 3388). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 167° (Zers.).

β-[2.4-Dimethyl-phenylmercapto]-zimtsäure $C_{17}H_{16}O_2S = C_6H_5 \cdot C[S \cdot C_6H_3(CH_3)_2]:CH \cdot CO_2H$. *B.* Man kocht β-[2.4-Dimethyl-phenylmercapto]-zimtsäureäthylester mit der berechneten Menge alkoh. Kalilauge (RUHEMANN, *B.* **46**, 3390). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 184°. — Beim Schmelzen entsteht α-[2.4-Dimethyl-phenylmercapto]-styrol.

β-[2.5-Dimethyl-phenylmercapto]-zimtsäure $C_{17}H_{16}O_2S = C_6H_5 \cdot C[S \cdot C_6H_3(CH_3)_2]:CH \cdot CO_2H$. *B.* Man kocht β-[2.5-Dimethyl-phenylmercapto]-zimtsäureäthylester mit der berechneten Menge alkoh. Kalilauge (RUHEMANN, *B.* **46**, 3389). — Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei ca. 186—187°; zersetzt sich schon unterhalb des Schmelzpunkts.

β-[Naphthyl-(1)-mercapto]-zimtsäure $C_{19}H_{14}O_2S = C_6H_5 \cdot C(S \cdot C_{10}H_7):CH \cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt β-[Naphthyl-(1)-mercapto]-zimtsäureäthylester mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (RUHEMANN, *B.* **47**, 123). — Nadeln (aus Alkohol). F: 183—184° (Zers.). Unlöslich in Wasser und Petroläther.

β-[Naphthyl-(2)-mercapto]-zimtsäure $C_{19}H_{14}O_2S = C_6H_5 \cdot C(S \cdot C_{10}H_7):CH \cdot CO_2H$. *B.* Man kocht β-[Naphthyl-(2)-mercapto]-zimtsäureäthylester mit der berechneten Menge alkoh.

Kalilauge (RUHEMANN, *B.* 47, 124). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 165—166° (Zers.). Leicht löslich in heißem Benzol, löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

β-[2-Methoxy-phenylmercapto]-zimtsäure $C_{16}H_{14}O_3S = C_6H_5 \cdot C(S \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)$: $CH \cdot CO_2H$. *B.* Man verseift β-[2-Methoxy-phenylmercapto]-zimtsäureäthylester mit alkoh. Kalilauge (RUHEMANN, *B.* 46, 3391). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148° (Zers.). Sehr wenig löslich in Petroläther.

β-[4-Methoxy-phenylmercapto]-zimtsäure $C_{16}H_{14}O_3S = C_6H_5 \cdot C(S \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)$: $CH \cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt β-[4-Methoxy-phenylmercapto]-zimtsäureäthylester mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (RUHEMANN, *B.* 46, 3393). — Prismen (aus Alkohol). F: 217° bis 218° (Zers.).

β-Guanylmercapto-zimtsäure $C_{10}H_{10}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot C[S \cdot C(NH_2):NH]:CH \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in geringer Menge beim Zusammenschmelzen von Thioharnstoff mit Phenylpropiolsäure, in besserer Ausbeute beim Kochen der beiden Verbindungen in Aceton (E. FISCHER, BRIEGER, *B.* 47, 2471). — Krystalle (aus verd. Schwefelsäure mit $NaHCO_3$ gefällt). Wird bei raschem Erhitzen bei 172° braun und schmilzt bei ca. 191°. Sehr wenig löslich in Wasser, neutralen organischen Lösungsmitteln, Anilin und Pyridin; leicht löslich in Essigsäure und verd. Mineralsäuren. — Bei Einw. von verdünnten kalten Alkalien erhält man β-Mercapto-zimtsäure (Syst. No. 1290) und Dicyandiamid. — $C_{10}H_{10}O_2N_2S + H_2SO_4$. Nadeln (aus 70%igem Alkohol).

Bis-[α-phenyl-β-carboxy-vinyl]-disulfid, „β-Disulfidzimtsäure" $C_{18}H_{14}O_4S_2 = HO_2C \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot S \cdot S \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2H$. *B.* Man schüttelt eine Lösung von β-Mercapto-zimtsäure (Syst. No. 1290) in Schwefelkohlenstoff mit Jod und einer geringen Menge Wasser (E. FISCHER, BRIEGER, *B.* 47, 2474). — Schwach orangefarbene Blättchen (aus verd. Aceton). Sintert bei 140°, schmilzt bei 155° (korr.; Zers.) Leicht löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich schwer in Äther, sehr wenig in Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Wasser und Petroläther. — Fällungsreaktionen: F., B.

β-o-Tolylmercapto-zimtsäureäthylester $C_{18}H_{18}O_2S = C_6H_5 \cdot C(S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt überschüssiges Thio-o-kresol in Toluol mit 1 Atom Natrium und versetzt das heiße Gemenge mit 1 Mol Phenylpropiolsäureäthylester (RUHEMANN, *B.* 46, 3386). — Krystalle. Kp_{12}: 230°.

β-p-Tolylmercapto-zimtsäureäthylester $C_{18}H_{18}O_2S = C_6H_5 \cdot C(S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt überschüssiges Thio-p-kresol in Toluol mit 1 Atom Natrium und versetzt das heiße Gemenge mit 1 Mol Phenylpropiolsäureäthylester (RUHEMANN, *B.* 46, 3388). — Gelbliche Prismen (aus Petroläther). F: 77—78°. Kp_{12}: 240—242°.

β-[2.4-Dimethyl-phenylmercapto]-zimtsäureäthylester $C_{19}H_{20}O_2S = C_6H_5 \cdot C[S \cdot C_6H_3(CH_3)_2]:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt überschüssiges 2.4-Dimethyl-phenylmercaptan in Toluol mit 1 Atom Natrium und versetzt das warme Gemenge mit 1 Mol Phenylpropiolsäureäthylester (RUHEMANN, *B.* 46, 3390). — Hellgelbe Prismen (aus Petroläther). F: 91—92°. Kp_{12}: 242—244°.

β-[2.5-Dimethyl-phenylmercapto]-zimtsäureäthylester $C_{19}H_{20}O_2S = C_6H_5 \cdot C[S \cdot C_6H_3(CH_3)_2]:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt überschüssiges 2.5-Dimethyl-phenylmercaptan in Toluol mit 1 Atom Natrium und versetzt das heiße Gemenge mit 1 Mol Phenylpropiolsäureäthylester (RUHEMANN, *B.* 46, 3389). — Gelbes Öl. Kp_{12}: 242°.

β-[Naphthyl-(1)-mercapto]-zimtsäureäthylester $C_{21}H_{18}O_2S = C_6H_5 \cdot C(S \cdot C_{10}H_7):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man kocht Phenylpropiolsäureäthylester mit der Natriumverbindung des Thio-α-naphthols in Toluol (RUHEMANN, *B.* 47, 123). — Glasige Masse. Kp_{12}: 278—280°.

β-[Naphthyl-(2)-mercapto]-zimtsäureäthylester $C_{21}H_{18}O_2S = C_6H_5 \cdot C(S \cdot C_{10}H_7):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt überschüssiges Thio-β-naphthol in Toluol mit 1 Atom Natrium und versetzt das heiße Gemenge mit 1 Mol Phenylpropiolsäureäthylester (RUHEMANN, *B.* 47, 124). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 102—103°.

β-[2-Methoxy-phenylmercapto]-zimtsäureäthylester $C_{18}H_{18}O_3S = C_6H_5 \cdot C(S \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt überschüssiges 2-Methoxy-thiophenol in Toluol mit 1 Atom Natrium und versetzt das heiße Gemenge mit 1 Mol Phenylpropiolsäureäthylester (RUHEMANN, *B.* 46, 3391). — Nadeln (aus Petroläther). F: 67—68°. Kp_{12}: 246—248°.

β-[4-Methoxy-phenylmercapto]-zimtsäureäthylester $C_{18}H_{18}O_3S = C_6H_5 \cdot C(S \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt überschüssiges 4-Methoxy-thiophenol in Toluol mit 1 Atom Natrium und versetzt das heiße Gemenge mit 1 Mol Phenylpropiolsäureäthylester (RUHEMANN, *B.* 46, 3393). — Kp_{14}: 255—256°.

S-[β-Carboxymethylmercapto-cinnamoyl]-thioglykolsäure $C_{13}H_{12}O_5S_2 = C_6H_5 \cdot C(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H):CH \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man trägt die Verbindung $C_6H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} CH \cdot CO \\ S — S \end{smallmatrix}$

(Syst. No. 2743) in geschmolzenes Natriumsulfid ein und behandelt das mit wenig Wasser versetzte Reaktionsgemisch mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von chloressigsaurem Natrium (FRIEDLAENDER, KIELBASINSKI, *B.* **45**, 3391). — Nadeln (aus Eisessig oder Wasser). F: 156°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, sehr wenig löslich in Benzol und Ligroin. — Ist gegen siedende wäßrige Alkalien und Säuren beständig. Gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 4-Acetoxy-2-phenyl-thiophen.

5. ***α-Oxy-β-phenyl-acrylsäure, α-Oxy-zimtsäure*** $C_9H_8O_3 = C_6H_5 \cdot CH:C(OH) \cdot CO_2H$ ist desmotrop mit Phenylbrenztraubensäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$, Syst. No. 1290.

α-Phenoxy-zimtsäure $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:C(O \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$.

a) Höherschmelzende Form *(S. 303)*. Zur Konfiguration vgl. STOERMER, VOHT, *A.* **409**, 43. — Petroläther löst bei 16° 0,03%. — Bei Einw. von ultraviolettem Licht auf die Lösung in Alkohol entsteht Allo-α-phenoxy-zimtsäure.

b) Niedrigerschmelzende Form, Allo-α-phenoxy-zimtsäure. *B.* s. o. — Nadeln (aus Ligroin). F: 73° (STOERMER, VOHT, *A.* **409**, 44). Petroläther löst bei 16° 0,4%.

α-Acetoxy-zimtsäure, O-Acetyl-phenylbrenztraubensäure $C_{11}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH:C(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von inakt. β-Phenyl-glycerinsäure (F: 141°) mit Acetanhydrid (DIECKMANN, *B.* **43**, 1034). Man kocht Phenylbrenztraubensäure oder ihr Natriumsalz mit Acetanhydrid (D.; BOUGAULT, HEMMERLÉ, *C. r.* **160**, 102; H., *A. ch.* [9] **7**, 246). — Krystalle (aus Alkohol, Äther oder Essigsäure). F: 168° (B., H.; H.), 169—171° (D.). 1 g löst sich in ca. 20 cm³ Alkohol und in ca. 30 cm³ Äther (H.); löslich in Chloroform, schwer löslich in Ligroin, Benzol und Wasser (D.).

α-Phenoxy-zimtsäureamid $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:C(O \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$.

a) Höherschmelzende Form, Amid der höherschmelzenden α-Phenoxy-zimtsäure. Nadeln (aus Alkohol). F: 172° (STOERMER, VOHT, *A.* **409**, 45).

b) Niedrigerschmelzende Form, Amid der niedrigerschmelzenden α-Phenoxy-zimtsäure. Nadeln (aus Ligroin). F: 107° (STOERMER, VOHT, *A.* **409**, 45).

Bis-[β-phenyl-α-carboxy-vinyl]-sulfid, Distyrylsulfid-dicarbonsäure, Dibenzalthiodiglykolsäure $C_{18}H_{14}O_4S = C_6H_5 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot S \cdot C(CO_2H):CH \cdot C_6H_5$ *(S. 305)*. *B.* Aus Thiodiglykolsäurediäthylester, Benzaldehyd und einer Lösung von Natriummethylat in Methanol unter Kühlung (HINSBERG, *J. pr.* [2] **84**, 192). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 228—230° (Zers.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Gelbrot übergeht.

3-Nitro-α-guanylmercapto-zimtsäure, [3-Nitro-benzal]-pseudothiohydantoinsäure, „[3-Nitro-benzal]-isothiohydantoinsäure" $C_{10}H_9O_4N_3S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot S \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Imino-thiazolidon-(4) (Syst. No. 4298) und 3-Nitrobenzaldehyd in Natronlauge (STIEGER, *M.* **37**, 651). — Krystalle. — Beim Erhitzen auf 200° oder beim Kochen mit Eisessig oder Benzoesäureäthylester entsteht 2-Imino-5-[3-nitrobenzal]-thiazolidon-(4) (Syst. No. 4298).

6. ***β-Oxy-α-phenyl-acrylsäure, Phenyl-oxymethylen-essigsäure, β-Oxy-atropasäure*** $C_9H_8O_3 = HO \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

Phenyl-benzoyloxymethylen-essigsäurenitril, β-Benzoyloxy-atropasäurenitril $C_{16}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CN$ *(S. 307)*. Nadeln (aus Alkohol). F: 119° (BODROUX, *C. r.* **151**, 235; *Bl.* [4] **7**, 851). Unlöslich in Wasser. — Beim Erwärmen mit konzentrierten wäßrigen Alkalien erhält man Benzoesäure und Phenylessigsäure; beim Erwärmen mit alkoh. Alkalien entstehen Benzoesäure und Phenyl-formyl-essigsäurenitril.

7. ***2-Oxy-3-vinyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Oxy-styrol-carbonsäure-(3)*** $C_9H_8O_3 = CH_2:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$.

ω-Nitro-2-oxy-styrol-carbonsäure-(3) $C_9H_7O_5N = O_2N \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Oxy-isophthalaldehydsäure und Nitromethan in alkoh. Kalilauge unter Kühlung (REMFRY, *Soc.* **99**, 286). — Nadeln. F: 231°.

2. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{10}O_3$.

1. ***α-Oxy-γ-phenyl-β-propylen-α-carbonsäure, α-Oxy-γ-phenyl-vinylessigsäure, α-Oxy-β-benzal-propionsäure, Styrylglykolsäure, Benzalmilchsäure*** $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ *(S. 308)*. *B.* Entsteht beim Kochen von γ-Oxy-γ-phenyl-crotonsäure (?) (S. 136) mit wäßr. Oxalsäure-Lösung oder mit verd.

Phosphorsäure (BOUGAULT, *C. r.* **157**, 379; *J. Pharm. Chim.* [7] **8** [1913], 404). — *Darst.* {Man versetzt die Lösung von Zimtaldehyd ... *A.* **299**, 11)}; zur Verseifung behandelt man das Nitril in äther. Lösung mit einem Gemisch aus Salzsäure (D: 1,17) und Schwefelsäure (D: 1,84) unter Kühlung und verseift das entstandene α-Oxy-β-benzal-propionsäureamid durch $^1/_2$-stdg. Kochen mit Alkalicarbonat- oder Alkalibicarbonatlösung, oder besser durch 1-stdg. Kochen mit wäßr. Oxalsäurelösung (B., *J. Pharm. Chim.* [7] **6** [1912], 337; **8**, 296; *C. r.* **156**, 1468). — Bei mehrstündigem Kochen mit wäßr. Oxalsäure-Lösung oder Phosphorsäure entsteht γ-Oxy-γ-phenyl-crotonsäure(?); die Reaktion ist umkehrbar und führt zu einem Gleichgewicht (B., *C. r.* **157**, 379; *J. Pharm. Chim.* [7] **8**, 393, 404). {Bildet bei der Einw. von Jod ... *A. ch.* [8] **14**, 180)} bezw. Benzalbrenztraubensäure (B., *C. r.* **157**, 379). {Gibt .... mit 7%/₀iger Salzsäure .... β-Benzoyl-propionsäure .... HOUBEN, *B.* **37**, 3981)}; als intermediäres Produkt tritt hierbei γ-Oxy-γ-phenyl-crotonsäure (?) auf (B., *C. r.* **157**, 404; *J. Pharm. Chim.* [7] **8**, 395, 408). Liefert bei der Einw. von kalter Natronlauge eine Säure $C_{20}H_{22}O_7 + 0{,}5H_2O$ (s. u.) (B., Priv.-Mitt.). Verbindet sich nicht mit Bisulfit (B., *J. Pharm. Chim.* [7] **8**, 402).

S. 308 Zeile 1 v. u. statt „A. ch. [8] **14**, *78" lies „A. ch. [8]* **14**, *178".*

α-Oxy-β-benzal-propionsäureamid $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 309). B.* s. o. bei der Säure. — Bei 1-stdg. Kochen mit wäßr. Oxalsäure-Lösung oder verd. Phosphorsäure entsteht α-Oxy-β-benzal-propionsäure (BOUGAULT, *C. r.* **156**, 1469; *J. Pharm. Chim.* [7] **8** [1913], 298). Liefert beim Kochen mit verd. Natronlauge als Hauptprodukt Benzylbrenztraubensäure; daneben entstehen die Säuren $C_{20}H_{17}O_3N$ (s. u.) und $C_{20}H_{22}O_7 + 0{,}5H_2O$ (s. u.) (B., *C. r.* **155**, 477; *J. Pharm. Chim.* [7] **6** [1912], 338). Unter anderen Bedingungen erhält man bei der Einw. von Natronlauge das Monoamid oder Diamid der α.α'-Dioxy-γ.γ'-diphenyl-dipropyläther-α.α'-dicarbonsäure (Syst. No. 1291) (B., *C. r.* **156**, 238; **180**, 1944; *Bl.* [4] **37**, 1426, 1428). Bei $^1/_2$-stdg. Kochen mit einer Alkalicarbonat- oder Alkalibicarbonat-Lösung erhält man α-Oxy-β-benzal-propionsäure, Benzylbrenztraubensäure und andere Produkte; kocht man bis zur Beendigung der Ammoniakentwicklung, so erhält man vorwiegend Benzylbrenztraubensäure (B., *C. r.* **156**, 1469; *J. Pharm. Chim.* [7] **8**, 296).

Säure $C_{20}H_{17}O_3N$. *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von α-Oxy-β-benzal-propionsäureamid mit verd. Natronlauge (BOUGAULT, *C. r.* **155**, 477; *J. Pharm. Chim.* [7] **6**, 339). — F: 298°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol, Äther und Aceton, unlöslich in Wasser. Verhält sich bei der Titration wie eine einbasische Säure. — Die Alkalisalze sind in kaltem Wasser wenig, in heißem Wasser leichter löslich.

Säure $C_{20}H_{22}O_7 + 0{,}5H_2O$ [oder $C_{20}H_{20}O_6 + 1{,}5H_2O$ (?)]. *B.* Neben anderen Produkten bei Einw. von kalter oder siedender verdünnter Natronlauge auf α-Oxy-β-benzal-propionsäureamid oder bei Einw. von kalter Natronlauge auf α-Oxy-β-benzal-propionsäure (BOUGAULT, *C. r.* **155**, 478; *J. Pharm. Chim.* [7] **6** [1912], 340; B., Priv.-Mitt.). — Schmilzt bei 100—105° unter Abgabe von Wasser und Übergang in eine bei ca. 165° unter Zersetzung schmelzende Substanz. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, unlöslich in Chloroform, Benzol und Wasser. Verhält sich bei der Titration wie eine zweibasische Säure. — Ist gegen siedende verdünnte Natronlauge beständig. — $KC_{20}H_{21}O_7$. Schwer löslich in Wasser. — Die neutralen Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser.

α-Benzoyloxy-β-benzal-propionsäureamid $C_{17}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen einer Lösung von α-Benzoyloxy-β-benzal-propionsäurenitril in Essigsäure mit Zink oder besser mit Kupferoxyd (ALOY, RABAUT, *Bl.* [4] **23**, 100).

α-Oxy-β-benzal-propionsäurenitril, Zimtaldehydcyanhydrin $C_{10}H_9ON = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot CN$ *(S. 309).* Versuche über Darst. von opt.-akt. Zimtaldehydcyanhydrin und opt. Spaltung von inakt. Cyanhydrin durch Einw. von Emulsin: FEIST, *Ar.* **248**, 104.

α-Benzoyloxy-β-benzal-propionsäurenitril $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CN$ *(S. 310).* F: 66—67° (ALOY, RABAUT, *Bl.* [4] **23**, 99). Leicht löslich in Äther, unlöslich in Wasser. — Beim Kochen mit Essigsäure und Zink oder Kupferoxyd entsteht α-Benzoyloxy-β-benzal-propionsäureamid.

2. ***γ-Oxy-γ-phenyl-α-propylen-α-carbonsäure, γ-Oxy-γ-phenyl-crotonsäure (?)*** $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ (?). Zur Konstitution vgl. BOUGAULT, *C. r.* **157**, 377. — *B.* Entsteht aus α-Oxy-β-benzal-propionsäure beim Kochen mit wäßr. Oxalsäure-Lösung oder verd. Phosphorsäure (B., *J. Pharm. Chim.* [7] **8** [1913], 393; vgl. a. B., *C. r.* **156**, 1469; **157**, 379), oder, in geringer Menge, beim Kochen mit verd. Salzsäure (B., *J. Pharm. Chim.* [7] **8**, 395). — Krystalle (aus Benzol). F: 91°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, löslich in heißem Benzol, unlöslich in Petroläther; 100 cm³ Wasser lösen bei 15° 1,5—2 g (B., *C. r.* **156**, 1470; *J. Pharm. Chim.* [7] **8**, 395). — Liefert bei Oxydation mit $KMnO_4$ Oxalsäure und Benzoesäure (B., *C. r.* **157**, 379; *J. Pharm. Chim.* [7] **8**, 403). Beim Behandeln mit Jod in überschüssiger Sodalösung bei Zimmertemperatur entsteht

β-Benzoyl-acrylsäure (B., *C. r.* **157**, 378; *J. Pharm. Chim.* [7] **8**, 400). Wird durch Natriumamalgam zu β-Benzal-propionsäure reduziert (B., *C. r.* **157**, 377; *J. Pharm. Chim.* [7] **8**, 403). Reagiert langsam mit überschüssigem Brom in Chloroform unter Bildung von α.β-Dibrom-γ-oxy-γ-phenyl-buttersäure(?) und anderen Produkten (B., *J. Pharm. Chim.* [7] **8**, 397). Wird durch Kochen mit Salzsäure oder Natronlauge in β-Benzoyl-propionsäure umgelagert (B., *C. r.* **156**, 1470; *J. Pharm. Chim.* [7] **8**, 398). Beim Kochen mit wäßr. Oxalsäure-Lösung oder verd. Phosphorsäure entsteht α-Oxy-β-benzal-propionsäure; die Reaktion ist umkehrbar und führt zu einem Gleichgewicht (B., *C. r.* **157**, 379; *J. Pharm. Chim.* [7] **8**, 404). Geht beim Erwärmen mit $NaHSO_3$, Na_2SO_3 und Wasser auf 100° in Lösung (B., *J. Pharm. Chim.* [7] **8**, 402). Bei kurzer Einw. von Essigsäureanhydrid in Gegenwart einer geringen Menge konz. Schwefelsäure entsteht ein flüssiges Acetat; bei längerer Einw. entsteht das Lacton der γ-Oxy-γ-phenyl-crotonsäure (5-Oxo-2-phenyl-2.5-dihydro-furan; Syst. No. 2464) (B., *C. r.* **157**, 378; *J. Pharm. Chim.* [7] **8**, 396, 398). Beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Pyridin erhält man das Lacton der γ-Oxy-γ-phenyl-β-propylen-α-carbonsäure (5-Oxo-2-phenyl-4.5-dihydro-furan; Syst. No. 2464) (B., *C. r.* **157**, 378; *J. Pharm. Chim.* [7] **8**, 399). — Die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser (B., *J. Pharm. Chim.* [7] **8**, 395).

3. ***α-Oxy-γ-phenyl-α-propylen-α-carbonsäure, α-Oxy-γ-phenyl-crotonsäure*** $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:C(OH)\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit Benzylbrenztraubensäure, Syst. No. 1291.

α-Acetoxy-γ-phenyl-crotonsäure, O-Acetyl-benzylbrenztraubensäure $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Man kocht Benzylbrenztraubensäure mit Essigsäureanhydrid (Hemmerlé, *A. ch.* [9] **7**, 248). — F: 125°.

Verbindung $C_{20}H_{19}O_4N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:C(CO_2H)\cdot O\cdot C(CO\cdot NH_2):CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (?). *B.* Man erhitzt α.α'-Dioxy-γ.γ'-diphenyl-dipropyläther-α.α'-dicarbonsäure-monoamid (Syst. No. 1291) mehrere Tage auf 100° (Bougault, *C. r.* **156**, 238; *Bl.* [4] **37**, 1427). — Krystalle. F: 230°. Unlöslich in Wasser, Chloroform, Benzol und Äther, schwer löslich in Aceton, kaltem Alkohol und kalter Essigsäure. Löslich in verdünnter Natronlauge und Sodalösung. — Gibt beim Kochen mit Natronlauge Benzylbrenztraubensäure. — Schmeckt bitter.

4. ***β-[2-Oxy-phenyl]-α-propylen-α-carbonsäuren, β-[2-Oxy-phenyl]-crotonsäuren, 2-Oxy-β-methyl-zimtsäuren, β-Methyl-o-cumarsäure und β-Methyl-o-cumarinsäure*** $C_{10}H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$.

a) ***β-Methyl-o-cumarsäure*** $C_{10}H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Methyl-cumarin beim Kochen mit 33%iger Kalilauge (Fries, Volk, *A.* **379**, 94). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 154° (Zers.) (F., V.), 157° (Stoermer, Grimm, Laage, *B.* **50**, 960). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, ziemlich schwer in Benzin, Benzol und Wasser (F., V.). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt o-Isopropenyl-phenol (F., V.). Bei Einw. eines Gemisches aus Eisessig und konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur entsteht 4-Methyl-cumarin (F., V.).

2-Methoxy-β-methyl-zimtsäure vom Schmelzpunkt 96,5° $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$. *B.* Man kondensiert 2-Methoxy-acetophenon mit Bromessigsäuremethylester und Zink oder Magnesium in Benzol, verseift den entstandenen β-Methyl-β-[2-methoxy-phenyl]-hydracrylsäuremethylester, sättigt die alkoh. Lösung der Säure mit Chlorwasserstoff und verseift den so gewonnenen 2-Methoxy-β-methyl-zimtsäureäthylester (Stoermer, Grimm, Laage, *B.* **50**, 977). Man kocht β-Methyl-β-[2-methoxy-phenyl]-hydracrylsäureäthylester mit $POCl_3$ in Benzol, verseift das entstandene Gemisch der beiden 2-Methoxy-β-methyl-zimtsäureäthylester (Kp_{10}: 156—158°) durch Kochen mit alkoh. Kalilauge und behandelt das Gemisch der beiden 2-Methoxy-β-methyl-zimtsäuren mit Acetylchlorid (Lindenbaum, *B.* **50**, 1273). Man behandelt 1 Mol β-Methyl-o-cumarsäure mit 2 Mol Dimethylsulfat und 2 Mol Kalilauge und verseift den erhaltenen 2-Methoxy-β-methyl-zimtsäuremethylester (St., Gr., Laa., *B.* **50**, 960; vgl. St., Sandow, *B.* **53**, 1285). — Tafeln und Prismen (aus Ligroin). F: 95° (Li.), 96,5° (St., Gr., Laa.). Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Äther, löslich in CS_2, schwer löslich in heißem Wasser; bei 21° lösen 100 g Benzol 10 g, 100 g Petroläther 1,1 g (St., Gr., Laa.). — Bei längerer Einw. von ultraviolettem Licht auf die Lösung in Benzol entsteht Allo-2-methoxy-β-methyl-zimtsäure (St., Gr., Laa.). — Gibt mit Allo-2-methoxy-β-methyl-zimtsäure Mischformen vom Schmelzpunkt 76° und 83° bis 84° (St., Gr., Laa.).

2-Methoxy-β-methyl-zimtsäuremethylester $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* s. o. bei 2-Methoxy-β-methyl-zimtsäure. — Kp_{26}: 172—173° (Stoermer, Grimm, Laage, *B.* **50**, 978; v. Auwers, *A.* **413**, 277); Kp_{26}: 178—179° (St., Sandow, *B.* **53**, 1285). $D_4^{16,6}$: 1,1036; $n_\alpha^{16,7}$: 1,5427; $n_D^{16,7}$: 1,549; $n_\beta^{16,7}$: 1,5649; $n_\gamma^{16,7}$: 1,5799 (v. Au.).

b) *β-Methyl-o-cumarinsäure* $C_{10}H_{10}O_3$ = HO·C_6H_4·C(CH_3):CH·CO_2H.

2-Methoxy-β-methyl-zimtsäure vom Schmelzpunkt 123—124°, Allo-2-methoxy-β-methyl-zimtsäure $C_{11}H_{12}O_3$ = CH_3·O·C_6H_4·C(CH_3):CH·CO_2H. *B.* Aus 4-Methyl-cumarin durch Eindampfen mit 2 Mol alkoh. Kalilauge, Behandeln des Reaktionsproduktes mit 2 Mol Dimethylsulfat und Verseifen des entstandenen Allo-2-methoxy-β-methyl-zimtsäuremethylesters (STOERMER, GRIMM, LAAGE, *B.* **50**, 978; ST., SANDOW, *B.* **53**, 1285). Bei mehrwöchigem Belichten der 2-Methoxy-β-methyl-zimtsäure vom Schmelzpunkt 96,5° in Benzol mit ultraviolettem Licht (ST., GR., L.). — Krystalle (aus Ligroin oder Wasser). F: 123—124°; leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Äther und CS_2; bei 21° lösen 100 g Benzol 8,2 g, 100 g Petroläther 0,1 g (ST., GR., L.).

Allo-2-methoxy-β-methyl-zimtsäuremethylester $C_{12}H_{14}O_3$ = CH_3·O·C_6H_4·C(CH_3): CH·CO_2·CH_3. *B.* s. o. bei Allo-2-methoxy-β-methyl-zimtsäure. — Krystalle. F: 44° (STOERMER, SANDOW, *B.* **53**, 1286). Kp_{23}: 164° (ST., S.); Kp_{25}: 157,5—158,5° (ST., GRIMM, LAAGE, *B.* **50**, 978; v. AUWERS, *A.* **413**, 277). $D_4^{16,8}$: 1,0980; $n_\alpha^{17,0}$: 1,5335; $n_D^{17,0}$: 1,539; $n_\beta^{17,0}$: 1,5528; $n_\gamma^{17,0}$: 1,5655 (v. AU.).

5. *β-[4-Oxy-phenyl]-α-propylen-α-carbonsäure, β-[4-Oxy-phenyl]-crotonsäure, 4-Oxy-β-methyl-zimtsäure, β-Methyl-p-cumarsäure* $C_{10}H_{10}O_3$ = HO·C_6H_4·C(CH_3):CH·CO_2H.

Methyläthersäure, 4-Methoxy-β-methyl-zimtsäure $C_{11}H_{12}O_3$ = CH_3·O·C_6H_4·C(CH_3):CH·CO_2H *(S. 310)*. *B.* Man kondensiert 4-Methoxy-acetophenon mit Bromessigsäureäthylester und Zink in Benzol, destilliert das Reaktionsprodukt im Vakuum und verseift den entstandenen 4-Methoxy-β-methyl-zimtsäureäthylester mit alkoh. Kalilauge (LINDENBAUM, *B.* **50**, 1273). — F: 153°.

4-Methoxy-β-methyl-zimtsäureäthylester $C_{13}H_{16}O_3$ = CH_3·O·C_6H_4·C(CH_3):CH·CO_2·C_2H_5. *B.* s. o. — Fast farbloses Öl. Kp_{14}: 182—184° (LINDENBAUM, *B.* **50**, 1273).

6. *β-Oxy-α-phenyl-α-propylen-α-carbonsäure* $C_{10}H_{10}O_3$ = C_6H_5·C(CO_2H): C(OH)·CH_3 ist desmotrop mit α-Phenyl-acetessigsäure (Syst. No. 1291).

β-Benzoyloxy-α-[2.6-dinitro-phenyl]-crotonsäureäthylester, Benzoat der Enolform des α-[2.6-Dinitro-phenyl]-acetessigsäureäthylesters $C_{19}H_{16}O_8N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3$·C(CO_2·C_2H_5):C(CH_3)·O·CO·C_6H_5. *B.* Aus α-[2.6-Dinitro-phenyl]-acetessigsäureäthylester, Natriumäthylat und Benzoylchlorid (BORSCHE, RANTSCHEFF, *A.* **379**, 177). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 130—131°. — Bei Einw. von Schwefelsäure entsteht 2.6-Dinitrophenylaceton.

7. *α-[2-Oxy-phenyl]-α-propylen-β-carbonsäure, α-Salicylal-propionsäure, 2-Oxy-α-methyl-zimtsäure, α-Methyl-o-cumarsäure* $C_{10}H_{10}O_3$ = HO·C_6H_4·CH:C(CH_3)·CO_2H. *B.* Aus 3-Methyl-cumarin beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung (FRIES, VOLK, *A.* **379**, 98). — Nadeln (aus Benzol). F: 138° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther und Eisessig, löslich in Benzol, schwer löslich in Benzin. Fluoresciert in alkal. Lösung. — Bei Einw. von Bromwasserstoff-Eisessig bei Zimmertemperatur entsteht 3-Methyl-cumarin. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

Methylester der Methyläthersäure, 2-Methoxy-α-methyl-zimtsäuremethylester $C_{12}H_{14}O_3$ = CH_3·O·C_6H_4·CH:C(CH_3)·CO_2·CH_3 *(S. 311)*. *B.* Aus 2-Methoxy-benzaldehyd, Propionsäuremethylester und Natrium unter Kühlung (v. AUWERS, *A.* **413**, 269). — Kp_{13}: 165° (unkorr.). $D_4^{15,4}$: 1,1259. $n_\alpha^{15,2}$: 1,5647; $n_D^{15,2}$: 1,572; $n_\beta^{15,2}$: 1,5935.

8. *α-[4-Oxy-phenyl]-α-propylen-β-carbonsäure, α-[4-Oxy-benzal]-propionsäure, 4-Oxy-α-methyl-zimtsäure, α-Methyl-p-cumarsäure* $C_{10}H_{10}O_3$ = HO·C_6H_4·CH:C(CH_3)·CO_2H.

α-Anisal-propionsäure $C_{11}H_{12}O_3$ = CH_3·O·C_6H_4·CH:C(CH_3)·CO_2H *(S. 311)*. Ein Gemisch aus α-Anisal-propionsäure und Anissäure zeigt im flüssig-krystallinischen Zustand positive Doppelbrechung (VORLÄNDER, HUTH, *Ph. Ch.* **75**, 642).

α-Anisal-propionsäureäthylester $C_{13}H_{16}O_3$ = CH_3·O·C_6H_4·CH:C(CH_3)·CO_2·C_2H_5 *(S. 311)*. *B.* Man erwärmt β-Oxy-β-[4-methoxy-phenyl]-isobuttersäureäthylester mit Phosphoroxychlorid (v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **52**, 111). — Kp_{15}: 176—177°. $D_4^{15,6}$: 1,0894. $n_\alpha^{15,6}$: 1,5621; $n_D^{15,6}$: 1,570; $n_\beta^{15,6}$: 1,5934.

9. *α-Oxy-α-phenyl-α-propylen-β-carbonsäure, β-Oxy-α-methyl-zimtsäure* $C_{10}H_{10}O_3$ = C_6H_5·C(OH):C(CH_3)·CO_2H ist desmotrop mit α-Benzoyl-propionsäure (Syst. No. 1291).

β-[Carbäthoxy-oxy]-α-methyl-zimtsäureäthylester $C_{15}H_{18}O_5$ = C_6H_5·C(O·CO_2·C_2H_5):C(CH_3)·CO_2·C_2H_5. *B.* Aus Propiophenon durch aufeinanderfolgende Einw. von

Natriumamid und Chlorameisensäureäthylester in Benzol (HALLER, BAUER, *C. r.* **152**, 553; *A. ch.* [10] 1, 281). — Kp_{11}: 182—185°. — Bei Einw. von 1 Mol alkoh. Natronlauge erhält man das Natriumsalz des Kohlensäuremonoäthylesters, α-Benzoyl-propionsäureäthylester und sehr geringe Mengen Propiophenon.

10. ***2-Oxy-3-propenyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Oxy-3-propenyl-benzoesäure, 3-Propenyl-salicylsäure*** $C_{10}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 62, 67. — *B.* Man erhitzt 2-Oxy-3-allyl-benzoesäure mit konz. Kalilauge auf 170° (CL., *B.* **45**, 3165; D. R. P. 268982; *C.* **1914** I, 588; *Frdl.* **11**, 908). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 158°. — Gibt in wäßr. Lösung mit $FeCl_3$ eine indigoblaue Färbung.

(Formel: C_6H_3 mit CO_2H, $\cdot OH$, $\cdot CH:CH\cdot CH_3$)

11. ***4-Oxy-3-propenyl-benzol-carbonsäure-(1), 4-Oxy-3-propenyl-benzoesäure*** $C_{10}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Oxy-3-allyl-benzoesäure beim Erhitzen mit konz. Kalilauge auf 180° (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 88). — Krystalle (aus Essigester + Petroläther oder aus Benzol). F: 169°.

(Formel: C_6H_3 mit CO_2H, $\cdot CH:CH\cdot CH_3$, OH)

12. ***2-Oxy-3-allyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Oxy-3-allyl-benzoesäure, 3-Allyl-salicylsäure*** $C_{10}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 62. — *B.* Man verseift 3-Allyl-salicylsäuremethylester mit siedender alkoholischer Kalilauge (ADAMS, RINDFUSZ, *Am. Soc.* **41**, 665) oder 3-Allyl-salicylsäureäthylester mit siedender methylalkoholischer Kalilauge (CLAISEN, *B.* **45**, 3165). — Nadeln (aus verd. Methanol oder Essigsäure). F: 96° (CL.), 93° (A., R.). — Liefert beim Erhitzen bis auf 300° (CL., EISLEB, *A.* **401**, 72) oder beim Kochen mit Dimethylanilin (CL., *A.* **418**, 81) o-Allyl-phenol. Gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff und kolloidalem Palladium in Alkohol 3-Propyl-salicylsäure (CL., *A.* **418**, 89). Beim Erhitzen mit konz. Kalilauge auf 170° entsteht 3-Propenyl-salicylsäure (CL., *B.* **45**, 3165; D. R. P. 268982; *C.* **1914** I, 588; *Frdl.* **11**, 908). — Gibt mit $FeCl_3$ in wäßr. oder alkoh. Lösung eine violette Färbung (CL., *B.* **45**, 3165).

(Formel: C_6H_3 mit CO_2H, $\cdot OH$, $\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$)

2-Methoxy-3-allyl-benzoesäure, Methyläther-3-allyl-salicylsäure $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Man kocht 3-Allyl-salicylsäuremethylester mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung und verseift den entstandenen Methylester (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 74). Aus 2-Methoxy-3-allyl-benzaldehyd durch Oxydation mit alkal. Wasserstoffperoxyd-Lösung (CL., EI., *A.* **401**, 101). — Krystalle (aus Benzin). F: 55°.

2-Allyloxy-3-allyl-benzoesäure, Allyläther-3-allyl-salicylsäure $C_{13}H_{14}O_3 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des 2-Allyloxy-3-allyl-benzoesäuremethylesters mit methylalkoholischer Natronlauge (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 76). — Nadeln (aus Benzin). F: 57°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Wasser. — Liefert beim Erhitzen auf 180—260° 2.6-Diallyl-phenol und 2-Oxy-3.5-diallyl-benzoesäure.

2-Acetoxy-3-allyl-benzoesäure, Acetyl-3-allyl-salicylsäure $C_{12}H_{12}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Man kocht 3-Allyl-salicylsäure mit Essigsäureanhydrid und Alkaliacetat (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 74; BAYER & Co., D. R. P. 274047; *C.* **1914** I, 1982; *Frdl.* **12**, 682). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 96° (CL., EI.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (B. & Co.), sehr wenig in heißem Wasser (CL., EI.; B. & Co.). — Calciumsalz. Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser (B. & Co.).

2-Oxy-3-allyl-benzoesäuremethylester, 3-Allyl-salicylsäuremethylester $C_{11}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_3(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Allyloxy-benzoesäuremethylester (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 70). — Süßlich riechendes Öl. Kp: 266—267°; Kp_{10}: 130°; D^{15}: 1,120; löslich in 25—30 Vol. 1 n-Kalilauge (CL., EI.). — Gibt beim Kochen mit Anilin 2-Allyl-phenol (CL., *A.* **418**, 81).

2-Allyloxy-3-allyl-benzoesäuremethylester, Allyläther-3-allyl-salicylsäuremethylester $C_{14}H_{16}O_3 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3-Allyl-salicylsäuremethylester mit Allylbromid und Natriummethylat-Lösung (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 76). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Öl. Kp_9: 152—162°. — Beim Erhitzen auf 250° entsteht 3.5-Diallyl-salicylsäuremethylester.

2-Oxy-3-allyl-benzoesäureäthylester, 3-Allyl-salicylsäureäthylester $C_{12}H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_3(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 62, 67. — *B.* Man erhitzt 2-Allyloxy-benzoesäureäthylester auf 230° und destilliert das Reaktionsprodukt unter gewöhnlichem Druck (CL., *B.* **45**, 3165; D.R.P. 268099; *C.* **1914** I, 308; *Frdl.*

11, 181). — Kp: 270—278°; Kp_{12}: 142° (CL.). Löslich in 70—80 Vol. 1n-Kalilauge (CL., EI., *A.* **401**, 71). — Gibt mit $FeCl_3$ in Alkohol eine tiefblaue Färbung (CL.).

2-Oxy-3-allyl-benzamid, 3-Allyl-salicylsäureamid $C_{10}H_{11}O_2N = HO \cdot C_6H_3(CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Allyl-salicylsäuremethylester und konzentriertem methylalkoholischem Ammoniak bei Zimmertemperatur (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 72). — Tafeln (aus Benzol + Benzin). F: 99°.

13. ***4-Oxy-3-allyl-benzol-carbonsäure-(1), 4-Oxy-3-allyl-benzoesäure*** $C_{10}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man verseift 4-Oxy-3-allyl-benzoesäureäthylester durch Kochen mit 2 n-Natronlauge (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 87). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 128°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Essigester, löslich in Chloroform und Benzol (CL., EI.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Kalilauge auf 180° 4-Oxy-3-propenyl-benzoesäure (CL., EI.). Gibt beim Kochen mit Chinolin o-Allyl-phenol (CL., *A.* **418**, 81).

CO_2H / $\cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ / OH

4-Allyloxy-3-allyl-benzoesäure $C_{13}H_{14}O_3 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Man verseift 4-Allyloxy-3-allyl-benzoesäureäthylester (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 89). — Blättchen (aus Methanol). F: 140°.

4-Oxy-3-allyl-benzoesäureäthylester $C_{12}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Allyloxy-benzoesäureäthylester beim Erhitzen auf 220—250° (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 86). — Krystalle (aus Benzin). F: 78°. Kp_9: 185°.

4-Allyloxy-3-allyl-benzoesäureäthylester $C_{15}H_{18}O_3 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt 4-Oxy-3-allyl-benzoesäureäthylester mit Allylbromid und Kaliumcarbonat (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 88). — Öl. Kp_9: 176°. — Lagert sich beim Erhitzen auf 220—230° in 4-Oxy-3.5-diallyl-benzoesäureäthylester um.

14. ***α-[2-Oxy-4-methyl-phenyl]-acrylsäure*** $C_{10}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel.

CH_3 / $\cdot OH$ / $CH_2:C \cdot CO_2H$

α-[3.5-Dibrom-2-methoxy-4-methyl-phenyl]-acrylsäure $C_{11}H_{10}O_3Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6HBr_2(CH_3) \cdot C(:CH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Man löst 5.7-Dibrom-2-oxo-6-methyl-3-methylen-cumaran in siedender Natronlauge und behandelt die Lösung mit Dimethylsulfat (FRIES, *A.* **372**, 222; FR., GROSS-SELBECK, WICKE, *A.* **402**, 288). — Nadeln (aus Benzin). F: 119—120° (FR., GR.-S., W.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos (FR.).

3. Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_{12}O_3$.

1. ***α-[2-Oxy-phenyl]-α-butylen-β-carbonsäure, α-Salicylal-buttersäure, 2-Oxy-α-äthyl-zimtsäure, α-Äthyl-o-cumarsäure*** $C_{11}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_2H_5) \cdot CO_2H$ *(S. 314)*. *B.* Aus 3-Äthyl-cumarin beim Kochen mit Natriumalkoholat-Lösung (FRIES, VOLK, *A.* **379**, 99). — Nadeln (aus Wasser oder Benzol). F: 181° (Zers.).

2. ***β-Oxy-α-äthyl-β-phenyl-acrylsäure, β-Oxy-α-äthyl-zimtsäure*** $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot C(OH):C(C_2H_5) \cdot CO_2H$ ist desmotrop mit *α*-Benzoyl-buttersäure, Syst. No. 1292.

β-[Carbäthoxy-oxy]-α-äthyl-zimtsäureäthylester $C_{16}H_{20}O_5 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5):C(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt Butyrophenon mit Natriumamid in Benzol und setzt die entstandene Natriumverbindung mit Chlorameisensäureäthylester um (HALLER, BAUER, *C. r.* **152**, 554; *A. ch.* [10] **1**, 284). — F: 35°. Kp_{10}: 183—184°. — Wird durch alkoh. Natronlauge in *α*-Benzoyl-buttersäureäthylester und das Natriumsalz des Kohlensäuremonoäthylesters gespalten.

3. ***γ-Oxy-α-phenyl-β-butylen-β-carbonsäure, β-Oxy-α-benzyl-crotonsäure*** $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H):C(OH) \cdot CH_3$ ist desmotrop mit *α*-Benzyl-acetessigsäure, Syst. No. 1292.

γ-Methoxymethoxy-α-phenyl-β-butylen-β-carbonsäure, β-Methoxymethoxy-α-benzyl-crotonsäure $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H):C(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Man behandelt *α*-Benzyl-acetessigsäureäthylester mit Natrium in Äther, setzt das Reaktionsgemisch mit Chlordimethyläther um und verseift den entstandenen *β*-Methoxymethoxy-*α*-benzyl-crotonsäureäthylester durch Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge (LAPWORTH, MELLOR, *Soc.* **107**, 1278). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 108°. Kann unterhalb 20 mm Druck unzersetzt destilliert werden. — Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck erhält man *γ*-Methoxymethoxy-*α*-phenyl-*β*-butylen. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 150° in CO_2, Formaldehyd und Benzylaceton.

Äthylester $C_{13}H_{20}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):C(CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* s. bei der Säure, S. 140. — Öl. Kp: 174—175° [1]) (LAPWORTH, MELLOR, *Soc.* 107, 1278). — Entfärbt $KMnO_4$-Lösung und absorbiert Brom.

4. ***β-[6-Oxy-3-methyl-phenyl]-α-propylen-α-carbonsäure, β-[6-Oxy-3-methyl-phenyl]-crotonsäure, 6-Oxy-3.β-dimethyl-zimtsäure, 5.β-Dimethyl-o-cumarsäure*** $C_{11}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel.

(CH_3 · Benzolring · $C(CH_3):CH\cdot CO_2H$, OH)

Methyläther, 6-Methoxy-3.β-dimethyl-zimtsäure $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$. *B.* Man verseift den Methyläther-methylester (s. folgende Verbindung) durch Kochen mit Kalilauge (v. AUWERS, *A.* 413, 276). — Nadeln (aus Petroläther). F: 113—115°.

Methyläther-methylester, 6-Methoxy-3.β-dimethyl-zimtsäuremethylester $C_{13}H_{16}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Oxy-3.β-dimethyl-zimtsäure und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (v. AUWERS, *A.* 413, 276). — Prismen (aus Petroläther). F: 36°. Kp_{11}: 163,2—164,4°. $D_4^{13,4}$: 1,0866. $n_\alpha^{13,7}$: 1,5408; $n_D^{13,7}$: 1,547; $n_\beta^{13,7}$: 1,5629; $n_\gamma^{13,7}$: 1,5780.

5. ***α-[6-Oxy-3-methyl-phenyl]-α-propylen-β-carbonsäure, 6-Oxy-3.α-dimethyl-zimtsäure, 5.α-Dimethyl-o-cumarsäure*** $C_{11}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel.

(CH_3 · Benzolring · $CH:C(CH_3)\cdot CO_2H$, OH)

Methyläther, 6-Methoxy-3.α-dimethyl-zimtsäure $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Methyläther-methylester (s. folgenden Artikel) durch Verseifung (v. AUWERS, *A.* 413, 270). — Prismen (aus verd. Methanol). F: 122°.

Methyläther-methylester, 6-Methoxy-3.α-dimethyl-zimtsäuremethylester $C_{13}H_{16}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Methoxy-3-methyl-benzaldehyd, Propionsäuremethylester und Natrium unter Kühlung (v. AUWERS, *A.* 413, 270). — Öl. Kp_{11}: 168° (unkorr.). $D_4^{14,6}$: 1,0986. $n_\alpha^{14,6}$: 1,5573; $n_D^{14,6}$: 1,564; $n_\beta^{14,6}$: 1,5848.

6. ***3-Oxy-1-methyl-2-allyl-benzol-carbonsäure-(4), 2-Oxy-4-methyl-3-allyl-benzoesäure*** $C_{11}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel.

(CO_2H, ·OH, $\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$, CH_3 am Benzolring)

2-Acetoxy-4-methyl-3-allyl-benzoesäure $C_{13}H_{14}O_4 = CH_3\cdot CO_2\cdot C_6H_2(CH_3)(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Man kocht eine Lösung von 2-Oxy-4-methyl-benzoesäureäthylester mit Allylbromid und Alkalicarbonat, erhitzt das Reaktionsprodukt, verseift den entstandenen 2-Oxy-4-methyl-3-allyl-benzoesäureäthylester und behandelt die freie Säure mit Acetylchlorid und Pyridin in Benzol unter Kühlung (BAYER & Co., D. R. P. 274047; *C.* 1914 I, 1982; *Frdl.* 12, 682; I. G. Farbenind., Priv.-Mitt.). — Prismen (aus Benzol). F: 138—140°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr wenig in Wasser.

7. ***2-Oxy-3-methyl-5-allyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Oxy-3-methyl-5-allyl-benzoesäure*** $C_{11}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 2-Allyloxy-3-methyl-benzoesäuremethylester und verseift das Reaktionsprodukt mit methylalkoholischer Kalilauge (CLAISEN, EISLEB, *A.* 401, 83). Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von 2-Allyloxy-3-methyl-benzoesäure (CL., EI.). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 129°. — Gibt mit $FeCl_3$ in Alkohol eine blauviolette Färbung.

(CO_2H, HO·, CH_3·, $\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ am Benzolring)

4. Oxy-carbonsäuren $C_{12}H_{14}O_3$.

1. ***β-Oxy-β-methyl-δ-phenyl-γ-butylen-α-carbonsäure, β-Oxy-β-styryl-buttersäure, β-Oxy-β-methyl-γ-benzal-buttersäure*** $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{14}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man erwärmt Benzalaceton mit Bromessigsäureäthylester und Zink in Benzol (KOHLER, HERITAGE, *Am.* 43, 485). — Flüssigkeit. Kp_{30}: 192°. — Beim Kochen mit Salzsäure und nachfolgenden Verseifen mit methylalkoholischer Kalilauge entsteht β-Styryl-crotonsäure. Liefert beim Behandeln mit 25%iger Kalilauge β-Methyl-δ-phenyl-α.γ-butadien.

---

[1]) Vermutlich im Vakuum (Beilstein-Red.).

2. ***β-Oxy-β-phenyl-γ-amylen-α-carbonsäure, β-Oxy-β-phenyl-γ-äthyliden-buttersäure*** $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CH:CH \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Methylester $C_{13}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CH:CH \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt ω-Äthyliden-acetophenon mit Bromessigsäuremethylester und Zink in Benzol (KOHLER, HERITAGE, *Am.* 43, 484). — Nadeln (aus Ligroin). F: 58°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Bei Einw. von Brom auf die Lösung in Schwefelkohlenstoff entsteht ein Dibromid, das leicht in β-Oxy-β-phenyl-γ-[α-brom-äthyliden]-buttersäuremethylester übergeht.

β-Oxy-β-phenyl-γ-[α-brom-äthyliden]-buttersäuremethylester $C_{13}H_{15}O_3Br = CH_3 \cdot CBr:CH \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Prismen und Tafeln (aus Alkohol). F: 175° (Zers.) (KOHLER, HERITAGE, *Am.* 43, 485).

3. ***γ-Methyl-α-[4-oxy-phenyl]-α-butylen-β-carbonsäure, 4-Oxy-α-isopropyl-zimtsäure, α-[4-Oxy-benzal]-isovaleriansäure*** $C_{12}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$.

4-Methoxy-α-isopropyl-zimtsäure, α-Anisal-isovaleriansäure $C_{13}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Anisaldehyd mit Isovaleriansäureanhydrid und isovaleriansaurem Natrium auf 150—160° (SCHAARSCHMIDT, GEORGEACOPOL, HERZENBERG, *B.* 51, 1071). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 134—135°.

4. ***β-[6-Oxy-2.4-dimethyl-phenyl]-α-propylen-α-carbonsäure, 6-Oxy-2.4.β-trimethyl-zimtsäure, 4.6.β-Trimethyl-cumarinsäure*** $C_{12}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst 4.5.7-Trimethyl-cumarin in warmer Alkalilauge und säuert die Lösung bei 0° an (JORDAN, THORPE, *Soc.* 107, 402). — Nadeln. F: 128° (unter Abspaltung von Wasser). — Geht bei Zimmertemperatur langsam, schneller beim Kochen mit Wasser in 4.5.7-Trimethyl-cumarin über. Gibt mit Brom in Chloroform 3-Brom-4.5.7-trimethyl-cumarin. — Mit $FeCl_3$ entsteht eine tiefblaue Färbung.

[Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), CH_3 (links), OH (rechts), $CH_3 \cdot C:CH \cdot CO_2H$ (unten)]

3.5-Dinitro-6-oxy-2.4.β-trimethyl-zimtsäure $C_{12}H_{12}O_7N_2 = HO \cdot C_6(NO_2)_2(CH_3)_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$. *B.* Man löst 6.8-Dinitro-4.5.7-trimethyl-cumarin in siedender Alkalilauge und säuert die Lösung vorsichtig an (JORDAN, THORPE, *Soc.* 107, 405). — Gelbe Krystalle. F: 182° (Zers.). — Geht langsam beim Aufbewahren, schneller beim Kochen mit Wasser in 6.8-Dinitro-4.5.7-trimethyl-cumarin über.

5. **1.2.2-Trimethyl-3-[β-oxy-β-phenyl-äthyl]-cyclopentan-carbonsäure-(1), Phenyl-oxyhomocampholsäure** $C_{17}H_{24}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3) \cdot CO_2H$ (Ring: H_2C—CH_2). Rechtsdrehende Form (*S. 323*). Zur Konstitution vgl. RUPE, BLECHSCHMIDT, *B.* 51, 172 Anm. 1; HALLER, PALFRAY, *C. r.* 178, 1648. — *B.* Man erhitzt 3-Benzal-d-campher mit Eisessig-Bromwasserstoff in Gegenwart von wenig Wasser auf dem Wasserbad unter Druck und kocht das Reaktionsprodukt mit Natronlauge (RUPE, BLECHSCHMIDT, *B.* 51, 173). — Wasserhaltige Nadeln (aus verd. Alkohol); schmilzt wasserhaltig bei 196°; wasserfreie Nadeln (aus Essigsäure); F: 206° (R., BL.). Krystallisiert aus Methanol oder Alkohol in Prismen mit je 1 Mol Alkohol, der langsam bei Zimmertemperatur, quantitativ bei 130° entweicht; schmilzt dann bei 205—207° (unkorr.) (HALLER, *C. r.* 154, 743). $[\alpha]_D$: +78,36° (H.). — Gibt beim Kochen mit 85%iger Ameisensäure rechtsdrehende Benzalcampholsäure (Ergw. Bd. IX, S. 274) (R., BL.). Beim Kochen mit Acetylchlorid erhält man 3-Benzal-d-campher (H.). — Natriumsalz. Blättchen (aus Sodalösung). Leicht löslich in Wasser unter Dissoziation (H.).

Äthylester $C_{19}H_{28}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_5H_6(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man führt d-Phenyl-oxyhomocampholsäure mit Thionylchlorid in das Chlorid über und setzt dieses mit Alkohol um (RUPE, BLECHSCHMIDT, *B.* 51, 175). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 104°.

6. **1.2.2-Trimethyl-3-[β-oxy-β-p-tolyl-äthyl]-cyclopentan-carbonsäure-(1), p-Tolyl-oxyhomocampholsäure** $C_{18}H_{26}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3) \cdot CO_2H$ (Ring: H_2C—CH_2). Rechtsdrehende Form. *B.* Aus 3-[4-Methyl-benzal]-d-campher durch monatelange Einw. von Bromwasserstoff-Eisessig und nachfolgende Behandlung mit Sodalösung (HALLER, *C. r.* 154, 744). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 164°. Krystallisiert aus Methanol oder Alkohol mit Krystallalkohol. $[\alpha]_D$: +71,45°. Fast unlöslich in Petroläther. — Beim Kochen mit Acetylchlorid entsteht 3-[4-Methyl-benzal]-d-campher. — Natriumsalz. Dissoziiert in wäßr. Lösung.

f) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_3$.

1. 1-Oxy-inden-carbonsäure-(2) $C_{10}H_8O_3$ = $\begin{matrix} C_6H_4\cdot C\cdot OH \\ | \quad\quad \| \\ CH_2-C\cdot CO_2H \end{matrix}$. Ist desmotrop mit Hydrindon-(1)-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1296).

1-Methoxy-inden-carbonsäure-(2)-nitril, 1-Methoxy-2-cyan-inden $C_{11}H_9ON$ = $\begin{matrix} C_6H_4\cdot C\cdot O\cdot CH_3 \\ | \quad\quad \| \\ CH_2-C\cdot CN \end{matrix}$. *B.* Man erwärmt die Kaliumverbindung des 2-Cyan-hydrindons-(1) mit Methyljodid in Methanol auf dem Wasserbad (MITCHELL, THORPE, *Soc.* **97**, 2278). — Farbloses Öl. Kp_{30}: 185°. — Beim Erwärmen mit Kalilauge entsteht 2-Cyan-hydrindon-(1).

1-Benzoyloxy-inden-carbonsäure-(2)-nitril, 1-Benzoyloxy-2-cyan-inden $C_{17}H_{11}O_2N$ = $\begin{matrix} C_6H_4\cdot C\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ | \quad\quad \| \\ CH_2-C\cdot CN \end{matrix}$. *B.* Aus 2-Cyan-hydrindon-(1) und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (MITCHELL, THORPE, *Soc.* **97**, 2278). — Nadeln (aus Alkohol). F: 101,5°.

2. Oxy-carbonsäuren $C_{13}H_{14}O_3$.

1. ***2-Oxy-3.5-diallyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Oxy-3.5-diallyl-benzoesäure, 3.5-Diallyl-salicylsäure*** $C_{13}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 2-Allyloxy-3-allyl-benzoesäuremethylester auf 250° und verseift den entstandenen 3.5-Diallyl-salicylsäuremethylester mit methylalkoholischer Natronlauge (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 77, 78). Entsteht neben 2.6-Diallyl-phenol beim Erhitzen von 2-Allyloxy-3-allyl-benzoesäure auf 180° bis 260° (CL., EI.). — Nadeln (aus Benzin). F: 99° (CL., EI.). — Gibt beim Kochen mit Dimethylanilin 2.4-Diallyl-phenol (CL., *A.* **418**, 93). — Mit $FeCl_3$ in Alkohol entsteht eine tiefblaue Färbung (CL., EI.).

[Formel: CO_2H oben; OH in 2-Stellung; $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot$ und $\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ am Benzolring]

2-Allyloxy-3.5-diallyl-benzoesäure $C_{16}H_{18}O_3$ = $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_2(CH_2\cdot CH:CH_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Allyloxy-3.5-diallyl-benzoesäuremethylester durch Verseifung mit methylalkoholischer Natronlauge (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 79). — Prismen (aus Benzin). F: 55°. — Liefert beim Erhitzen über 100° 2.4.6-Triallyl-phenol.

2-Acetoxy-3.5-diallyl-benzoesäure $C_{15}H_{16}O_4$ = $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(CH_2\cdot CH:CH_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Man kocht 3.5-Diallyl-salicylsäure mit Essigsäureanhydrid und Kaliumacetat (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 78). — Prismen (aus Benzin). F: 94°.

2-Oxy-3.5-diallyl-benzoesäuremethylester, 3.5-Diallyl-salicylsäuremethylester $C_{14}H_{16}O_3$ = $HO\cdot C_6H_2(CH_2\cdot CH:CH_2)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* s. o. bei 3.5-Diallyl-salicylsäure. — Farbloses Öl. Kp_9: 155—165° (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 77). — Löslich in ca. 500 Tln. 1n-Kalilauge. — Gibt mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung.

2-Allyloxy-3.5-diallyl-benzoesäuremethylester $C_{17}H_{20}O_3$ = $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_2(CH_2\cdot CH:CH_2)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man kocht 3.5-Diallyl-salicylsäuremethylester mit Allylbromid und Natriummethylat-Lösung (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 78). — Schwach grünlichgelbes Öl. Kp_{10}: 180—182°. Verharzt beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck.

2. ***4-Oxy-3.5-diallyl-benzol-carbonsäure-(1), 4-Oxy-3.5-diallyl-benzoesäure*** $C_{13}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 4-Allyloxy-3-allyl-benzoesäureäthylester auf 220—230° und verseift den entstandenen 4-Oxy-3.5-diallyl-benzoesäureäthylester durch Kochen mit Natronlauge (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 89). — Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). F: 108° (CL., EI.). — Gibt beim Kochen mit Dimethylanilin 2.6-Diallyl-phenol (CL., *A.* **418**, 92).

[Formel: CO_2H oben; $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot$ und $\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ am Benzolring; OH unten]

4-Allyloxy-3.5-diallyl-benzoesäure $C_{16}H_{18}O_3$ = $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_2(CH_2\cdot CH:CH_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Man verseift 4-Allyloxy-3.5-diallyl-benzoesäureäthylester mit methylalkoholischer Natronlauge (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 90). — Nadeln (aus verd. Methanol oder 50%iger Essigsäure), Krystalle (aus Benzin). F: 97°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen auf 150—300° 2.4.6-Triallyl-phenol.

4-Oxy-3.5-diallyl-benzoesäureäthylester $C_{15}H_{18}O_3$ = $HO\cdot C_6H_2(CH_2\cdot CH:CH_2)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei 4-Oxy-3.5-diallyl-benzoesäure. — Nadeln (aus Benzin). F: 94° (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 89). Kp_9: 184—194°.

4-Allyloxy-3.5-diallyl-benzoesäureäthylester $C_{18}H_{22}O_3 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_2(CH_2:CH\cdot CH_2)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man kocht 4-Oxy-3.5-diallyl-benzoesäureäthylester mit Allylbromid und Kaliumcarbonat (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 90). — Gelbliches Öl. Kp_{10}: 190°. Verharzt beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck.

g) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_3$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_8O_3$.

1. *2-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1), 2-Oxy-naphthoesäure-(1)* $C_{11}H_8O_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$ *(S. 328)*. Bei der Einw. von Chlorsulfonsäure entsteht 2-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1)-sulfochlorid-(6) (BAYER & Co., D.R.P. 278091; *C.* **1914** II, 965; *Frdl.* **12**, 178). Einw. von Borsäuretrimethylester: COHN, *P.C.H.* **52**, 484. — Anwendung als Azokomponente: Höchster Farbw., D. R. P. 235154; *C.* **1911** II, 115; *Frdl.* **10**, 942; HEILMANN & Co., BATTEGAY, D. R. P. 238841; *C.* **1911** II, 1284; *Frdl.* **10**, 924.

2-Oxy-naphthoesäure-(1)-[4-nitro-benzylester] $C_{18}H_{13}O_5N = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 2-Oxy-naphthoesäure-(1) und 4-Nitro-benzylbromid in siedendem verdünntem Alkohol (LYONS, REID, *Am. Soc.* **39**, 1740). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 164°. Löslich in Wasser.

2-Mercapto-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_8O_2S = HS\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$ *(S. 329)*. *B.* Durch Reduktion von 1-Cyan-naphthalin-sulfochlorid-(2) mit Zinkstaub und Salzsäure (FRIEDLÄNDER, WOROSHZOW, *A.* **388**, 9) oder mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure (KALLE & Co., D. R. P. 239093; *C.* **1911** II, 1293; *Frdl.* **10**, 489). — Nicht rein erhalten. Halbfeste, gelbe, nach Pilzen riechende Masse (F., W.).

S-[1-Carboxy-naphthyl-(2)]-thioglykolsäure, [S-Naphthyl-(2)-thioglykolsäure]-carbonsäure-(1) $C_{13}H_{10}O_4S = HO_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$. *B.* Durch Umsetzung von 2-Mercapto-naphthoesäure-(1) mit Chloressigsäure in alkal. Lösung (FRIEDLÄNDER, WOROSHZOW, *A.* **388**, 9; KALLE & Co., D. R. P. 239093; *C.* **1911** II, 1293; *Frdl.* **10**, 489). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser); wird durch Trocknen im Vakuum (K. & Co.) oder durch Kochen mit entwässertem Natriumsulfat in Dichloräthylen (F., W.) wasserfrei erhalten. Schmilzt wasserhaltig bei 69° (F., W.) bezw. bei 93° (K. & Co.), wasserfrei bei 134,5° (F., W.) bezw. bei 127° bis 128° (K. & Co.). Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln außer Benzol, Ligroin und Äther (F., W.). — Gibt beim Kochen mit Natronlauge 3-Oxy-4.5-benzo-thionaphthen-carbonsäure-(2), die bei nachfolgendem Ansäuern in der Hitze in 3-Oxy-4.5-benzo-thionaphthen (Syst. No. 2388) und CO_2 zerfällt (F., W., *A.* **388**, 10; K. & Co.). Liefert beim Kochen mit Nitrobenzol (F., W., *A.* **388**, 16) oder beim Kochen mit Acetanhydrid und nachfolgenden Oxydieren mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (K. & Co.) 4.5.4'.5'-Dibenzo-thioindigo (Syst. No. 2775).

S-[1-Cyan-naphthyl-(2)]-thioglykolsäure $C_{13}H_9O_2NS = HO_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot C_{10}H_6\cdot CN$. *B.* Aus S-[1-Amino-naphthyl-(2)]-thioglykolsäure durch Diazotieren und Umsetzen mit Kaliumcuprocyanid-Lösung bei 90° (FRIEDLÄNDER, WOROSHZOW, *A.* **388**, 13). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 173°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Kalilauge 3-Amino-4.5-benzo-thionaphthen-carbonsäure-(2), die beim Kochen mit Säuren in 3-Oxy-4.5-benzo-thionaphthen (Syst. No. 2388) übergeht.

2. *4-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1), 4-Oxy-naphthoesäure-(1)* $C_{11}H_8O_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verschmelzen von 4-Oxy-naphthaldehyd-(1) mit Ätzkali und wenig Wasser bei 250° (HELLER, *B.* **45**, 675). Bei der Kalischmelze von 2-[4-Chlor-naphthoyl-(1)]-benzoesäure (H., *B.* **45**, 671). — Gelbliche Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 183—184° (Zers.). Leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Aceton und in warmem Eisessig, schwer in Chloroform und Benzol, kaum in Ligroin. — Spaltet bei längerem Kochen mit Wasser CO_2 ab. Gibt mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure oder in Eisessig Naphthochinon-(1.4)-monoxim. Liefert mit konz. Salpetersäure in Eisessig bei 20° 3-Nitro-4-oxy-naphthoesäure-(1). Gibt mit konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur 4-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1)-sulfonsäure-(3). Gibt mit Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung 4-Benzolazo-naphthol-(1). — Mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung entsteht ein schokoladefarbener Niederschlag.

4-Methoxy-naphthoesäure-(1) $C_{12}H_{10}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$ *(S. 329)*. *B.* Durch Einw. von Kalilauge auf 4-Methoxy-naphthaldehyd-(1), neben [4-Methoxy-naphthyl-(1)]-carbinol (MADINAVEITIA, PUYAL, *C.* **1919** III, 789). — F: 230°.

4-Äthoxy-naphthoesäure-(1) $C_{13}H_{12}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$ *(S. 330)*. *B.* Durch Oxydation von 4-Äthoxy-naphthaldehyd-(1) mit Permanganat in alkal. Lösung (KAMM, MCCLUGAGE, LANDSTROM, *Am. Soc.* **39**, 1247) und von 4-Äthoxy-naphthyl-(1)-glyoxylsäure mit Permanganat in saurer Lösung (K., McC., L., *Am. Soc.* **39**, 1246). — F: 217°. Löst sich bei 25° in ca. 60000, bei 90—100° in ca. 22000 Tln. Wasser. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkal. Lösung unter Durchleiten von CO_2 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthoesäure-(1) (K., McC., *Am. Soc.* **38**, 429; K., McC., L., *Am. Soc.* **39**, 1247).

4-Acetoxy-naphthoesäure-(1) $C_{13}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 4-Oxy-naphthoesäure-(1) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (HELLER, *B.* **45**, 675). — Nadeln (aus Toluol). F: 178—179°. Leicht löslich in Aceton und Alkohol, löslich in Chloroform und Äther.

3-Nitro-4-oxy-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_7O_5N = HO \cdot C_{10}H_5(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Oxy-naphthoesäure-(1) und konz. Salpetersäure in Eisessig bei 20° (HELLER, *B.* **45**, 676). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 258° (Zers.). Sehr wenig löslich in heißem Wasser mit gelber Farbe. Leicht löslich in Sodalösung mit roter Farbe. — Verhalten als Farbstoff: H.

3. *8-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1), 8-Oxy-naphthoesäure-(1)* $C_{11}H_8O_3 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$.

8-Mercapto-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_8O_2S = HS \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$ *(vgl. S. 331)*. *B.* Das Lacton (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2466) entsteht aus 8-Amino-naphthoesäure-(1) beim Diazotieren und Umsetzen mit Kaliumxanthogenat (FRIEDLÄNDER, WOROSHZOW, *A.* **388**, 21; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 198050; *C.* **1908** I, 1815; *Frdl.* **9**, 591). — Aus der durch Erwärmen des Lactons mit 10%iger Natronlauge erhaltenen alkal. Lösung scheidet sich beim Ansäuern oder beim Einleiten von CO_2 das Lacton aus (F., W.).

S—CO

S-[8-Carboxy-naphthyl-(1)]-thioglykolsäure, [8-Naphthyl-(1)-thioglykolsäure]-carbonsäure-(8) $C_{13}H_{10}O_4S = HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$ *(S. 331)*. *B.* {Man diazotiert 8-Amino-naphthalin-carbonsäure-(1) ..... (Höchster Farbw., D. R. P. 198050; *C.* **1908** I, 1815; *Frdl.* **9**, 591}; FRIEDLÄNDER, WOROSHZOW, *A.* **388**, 20, 21). — F: 177°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther, kaum in Benzol-Kohlenwasserstoffen. — Gibt beim Erhitzen mit Ätznatron und etwas Wasser auf 180—200° die Verbindung I (Syst. No. 2466) (F., W.; vgl. H. F., D. R. P. 198050). Beim Erwärmen des Natriumsalzes mit Acetanhydrid und Natriumacetat erhält man die Verbindung II (Syst. No. 2388), die beim Verseifen mit Natronlauge in die Verbindung I übergeht (F., W.). — **Natriumsalz.** Silberglänzende Blättchen (F., W.).

I. CH_2, S CO II. CH, S C·O·CO·CH_3

4. *1-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2), 1-Oxy-naphthoesäure-(2)*

$C_{11}H_8O_3 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$ *(S. 331)*. *B.* Beim Kochen von 1-Nitro-naphthoesäure-(2)-nitril *(Hptw. Bd. IX, S. 663)* mit Barytwasser (FRIEDLÄNDER, LITTNER, *B.* **48**, 330). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung in Gegenwart von $NaHSO_3$ und Na_2SO_3 1-Oxy-naphthaldehyd-(2) (WEIL, *B.* **44**, 3058; W., OSTERMEIER, *B.* **54**, 3218; W., HEERDT, *B.* **55**, 227). Gibt in Eisessig-Lösung mit 1 Mol Chlor 4-Chlor-1-oxy-naphthoesäure-(2), mit 1 Mol Brom 4-Brom-1-oxy-naphthoesäure-(2) (W., *B.* **44**, 3060, 3061; W., H., *B.* **55**, 228). Liefert mit rauchender Schwefelsäure 4-Sulfo-1-oxy-naphthoesäure-(2) (KÖNIG, *B.* **22**, 787; DAHL & Co., D. R. P. 51715; *Frdl.* **2**, 261), mit Chlorsulfonsäure das entsprechende Sulfochlorid (BAYER & Co., D. R. P. 264786; *C.* **1913** II, 1350; *Frdl.* **11**, 214). Einw. von Borsäuretrimethylester: COHN, *P. C. H.* **52**, 484. Mercurierung: BAYER & Co., D. R. P. 231092; *C.* **1911** I, 602; *Frdl.* **10**, 1268. Überführung in einen Triarylmethanfarbstoff durch Umsetzung mit 2-Chlor-benzaldehyd in Gegenwart von Phosphoroxychlorid und Zinkchlorid: B. & Co., D. R. P. 286433; *C.* **1915** II, 640; *Frdl.* **12**, 212. 1-Oxy-naphthoesäure-(2) liefert mit Benzilsäure in Gegenwart von $SnCl_4$ in siedendem Benzol Diphenyl-[4-oxy-3-carboxy-naphthyl-(1)]-essigsäure (ZALESKA-MAZURKIEWICZ, BISTRZYCKI, *B.* **45**, 1432). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: MERZ, D. R. P. 219500; *C.* **1910** I, 977; *Frdl.* **9**, 428. — $NH_4C_{11}H_7O_3$. F: 221° (Zers.) (JACOBSON, GHOSH, *Soc.* **107**, 432).

1-Methoxy-naphthoesäure-(2) $C_{12}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$ *(S. 332)*. *B.* {Man behandelt 1-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester mit CH_3I .... (HÜBNER, *M.* **15**, 735}; COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1747). — F: 126—128° (FROELICHER, COHEN, *Soc.* **121**, 1657).

1-Acetoxy-naphthoesäure-(2) $C_{13}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$ *(vgl. S. 332)*.

a) **Präparat von Weil, Heerdt.** *B.* Beim Kochen von 1-Oxy-naphthoesäure-(2) mit Acetanhydrid und Eisessig (WEIL, HEERDT, *B.* **55**, 227). — Krystalle (aus Benzol). F: 158°. —

Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung in Gegenwart von $NaHSO_3 + Na_2SO_3$ 1-Oxy-naphthaldehyd-(2).

b) Präparat von Jacobson, Ghosh. *B.* Beim Kochen von 1-Oxy-naphthoesäure-(2) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (JACOBSON, GHOSH, *Soc.* **107**, 432 Anm.). — F: 143°.

1-[Carbomethoxy-oxy]-naphthoesäure-(2) $C_{13}H_{10}O_5 = CH_3 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-Oxy-naphthoesäure-(2) und Chlorameisensäuremethylester in Gegenwart von Dimethylanilin in Benzol (E. FISCHER, HOESCH, *A.* **391**, 352). — Tafeln (aus Chloroform). F: 127° bis 128° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, Äther und Chloroform, löslich in heißem Benzol, fast unlöslich in Ligroin und Petroläther. — Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 100°. Wird durch siedendes Wasser langsam hydrolysiert.

[2-Carboxy-naphthyl-(1)-oxy]-essigsäure, [Naphthoxy-(1)-essigsäure]-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{10}O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-Oxy-naphthoesäure-(2) und Chloressigsäure in siedender Natronlauge, zweckmäßig in Gegenwart von Natriumchlorid (R. MEYER, DUCZMAL, *B.* **46**, 3376). — Nadeln (aus Wasser). F: 206—207°.

1-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{12}H_{10}O_3 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 332)*. *B.* Aus dem Silbersalz der 1-Oxy-naphthoesäure-(2) und Methyljodid (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1747). Aus 1-Oxy-naphthoesäure-(2) und Dimethylsulfat in sodaalkalischer Lösung (KAUFFMANN, EGNER, *B.* **46**, 3782). — Liefert bei der Umsetzung mit überschüssigem Methylmagnesiumjodid in Benzol + Äther auf dem Wasserbad 1-Oxy-2-isopropenyl-naphthalin (PREISSECKER, *M.* **35**, 891). Mit Äthylmagnesiumjodid entsteht unter den gleichen Bedingungen Diäthyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-carbinol (P., *M.* **35**, 895). Gibt mit Phenylmagnesiumbromid in Äther in der Kälte Diphenyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-carbinol (K., E.), in Äther + Benzol bei mehrstündigem Kochen 1-Oxo-2-diphenylmethylen-1.2-dihydro-naphthalin und wenig Diphenyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-carbinol (P., *M.* **35**, 897). Gibt mit α-Naphthylmagnesiumbromid in Äther + Benzol bei mehrstündigem Kochen 1-Oxo-2-[di-α-naphthyl-methylen]-1.2-dihydro-naphthalin (P., *M.* **35**, 905).

1-Methoxy-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{13}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester und Methyljodid in methylalkoholischer Kalilauge (HÜBNER, *M.* **15**, 734) oder in Natriummethylat-Lösung (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1747). — Gelbliches Öl. Kp_{17}: 193—195° (C., D.); Kp_{60}: 223—225° (H.).

1-Oxy-naphthoesäure-(2)-[β.β.β-trichlor-tert.-butylester] $C_{15}H_{13}O_3Cl_3 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CCl_3$. *B.* Aus 1-Oxy-naphthoesäure-(2) und β.β.β-Trichlor-tert.-butylalkohol in Gegenwart von Phosphoroxychlorid bei 110° (WOLFFENSTEIN, D. R. P. 267980; *C.* **1914 I**, 202; *Frdl.* **11**, 903). — Krystalle. F: 133°. Löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Wasser.

1-Methoxy-naphthoesäure-(2)-l-menthylester $C_{22}H_{28}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Methoxy-naphthoesäure-(2)-chlorid mit l-Menthol (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1748). — Zähe gelbliche Flüssigkeit. D_4^{20}: 1,076; D_4^{100}: 1,022. $[\alpha]_D^{20}$: —78,27°; $[\alpha]_D^{100}$: —70,32°.

1-Oxy-naphthoesäure-(2)-[4-carboxy-phenylester], 4-[1-Oxy-naphthoyl-(2)-oxy]-benzoesäure $C_{18}H_{12}O_5 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-[Carbomethoxy-oxy]-naphthoesäure-(2)-[4-carboxy-phenylester] durch Einw. von Ammoniak in wäßr. Aceton (E. FISCHER, HOESCH, *A.* **391**, 354; vgl. FI., FREUDENBERG, *A.* **384**, 244). — Nadeln (aus Aceton). F: 247° (korr.; Zers.). Löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, schwer löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine schwache grüne Färbung.

1-[Carbomethoxy-oxy]-naphthoesäure-(2)-[4-carboxy-phenylester] $C_{20}H_{14}O_7 = CH_3 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-[Carbomethoxy-oxy]-naphthoesäure-(2)-chlorid und 4-Oxy-benzoesäure in alkal. Lösung (E. FISCHER, HOESCH, *A.* **391**, 353). — Nadeln (aus wäßr. Aceton oder aus Essigester + Ligroin). Schmilzt unter schwacher Zersetzung bei 231—232° (korr.). Löslich in Aceton, schwer löslich in anderen organischen Lösungsmitteln.

1-Methoxy-naphthoesäure-(2)-chlorid $C_{12}H_9O_2Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot COCl$. *B.* Aus 1-Methoxy-naphthoesäure-(2) und Phosphorpentachlorid in Benzol (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1748). — Nadeln (aus Benzol).

1-[Carbomethoxy-oxy]-naphthoesäure-(2)-chlorid $C_{13}H_9O_4Cl = CH_3 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot COCl$. *B.* Aus 1-[Carbomethoxy-oxy]-naphthoesäure-(2) und Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (E. FISCHER, HOESCH, *A.* **391**, 352). — Prismen (aus Ligroin). F: 96°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin.

4-Chlor-1-oxy-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_7O_3Cl = HO \cdot C_{10}H_5Cl \cdot CO_2H$. *B.* Durch Chlorieren von 1-Oxy-naphthoesäure-(2) in Methanol oder besser in Eisessig (REISSERT, *B.* **44**, 866; WEIL, *B.* **44**, 3061; W., HEERDT, *B.* **55**, 228). — Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol).

F: 234° (R.), 228° (W.; W., H.). Fast unlöslich in siedendem Wasser, sehr wenig löslich in Benzol, schwer in Äther, leichter in Alkohol, Eisessig und Aceton (R.). — Zersetzt sich beim Erhitzen für sich unter Entwicklung von CO_2 und Chlorwasserstoff (R.). Gibt beim Erhitzen auf 170—180° in Gegenwart von etwas Anilin in Naphthalin oder Nitrobenzol 4-Chlor-naphthol-(1) (R.). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Gegenwart von Sulfit in schwach saurer Lösung 4-Chlor-1-oxy-naphthaldehyd-(2) (W.; W., H.). Beim Kochen von 4-Chlor-1-oxy-naphthoesäure-(2) mit Natriumnitrit-Lösung entsteht eine Verbindung aus 1 Mol 4-Chlor-naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) und 1 Mol 4-Chlor-1-oxy-naphthoesäure-(2), die sich durch fraktionierte Krystallisation nicht in ihre Komponenten zerlegen läßt (R.).

4-Brom-1-oxy-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_7O_3Br = HO\cdot C_{10}H_5Br\cdot CO_2H$ *(S. 333)*. *B.* Aus 1-Oxy-naphthoesäure-(2) und Brom in Eisessig (WEIL, *B.* **44**, 3060). — Gibt bei nicht zu rascher Reduktion mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung in Gegenwart von $NaHSO_3$ 4-Brom-1-oxy-naphthaldehyd-(2) (W.; W., HEERDT, *B.* **55**, 228). Bei der Einw. von Diazoverbindungen wird Bromwasserstoff abgespalten (W.).

4-Nitro-1-oxy-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_7O_5N = HO\cdot C_{10}H_5(NO_2)\cdot CO_2H$ *(S. 333)*. *B.* Aus dem Nitromethylnaphthopyron der nebenstehenden Formel durch Kochen mit alkal. Permanganat-Lösung (DEY, *Soc.* **107**, 1625). — F: 214° (Zers.).

S-[2-Cyan-naphthyl-(1)]-thioglykolsäure $C_{13}H_9O_2NS = HO_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot C_{10}H_6\cdot CN$. *B.* Aus S-[2-Amino-naphthyl-(1)]-thioglykolsäure durch Diazotieren und Umsetzen mit Kaliumcuprocyanid-Lösung (FRIEDLÄNDER, WOROSHZOW, *A.* **388**, 17). — Krystalle (aus Xylol). F: 137° bis 138°. — Gibt beim Behandeln mit heißer konzentrierter Natronlauge und Kochen des Reaktionsproduktes mit verd. Salzsäure 3-Oxy-6.7-benzo-thionaphthen (Syst. No. 2388).

5. ***3-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2), 3-Oxy-naphthoesäure-(2)*** $C_{11}H_8O_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$ *(S. 333)*. Elektrische Leitfähigkeit von Gemischen mit p-Azoxy-anisol und p-Azoxy-phenetol und ihre Beeinflussung durch ein Magnetfeld: SVEDBERG, *Ann. Phys.* [4] **49**, 445; *C.* **1916** I, 540. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung in Gegenwart von $NaHSO_3$ und Na_2SO_3 2-Formyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (WEIL, *B.* **44**, 3058; W., OSTERMEIER, *B.* **54**, 3218; W., HEERDT, *B.* **55**, 225). Liefert mit Chlorsulfonsäure bei gewöhnlicher Temperatur 3-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2)-sulfochlorid-(4) (?) (BAYER & Co., D. R. P. 264786; *C.* **1913** II, 1350; *Frdl.* **11**, 214). Gibt mit Quecksilberacetat in siedendem verdünntem Alkohol oder mit Quecksilberoxyd und etwas Wasser auf dem Wasserbad das Anhydrid der 3-Oxy-4-hydroxymercuri-naphthoesäure-(2) (Syst. No. 2354) (BRIEGER, SCHULEMANN, *J. pr.* [2] **89**, 176, 178). — Verwendung von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) zur Herstellung von Azofarbstoffen für Farblacke: MERZ, D. R. P. 216698, 219499, 219500; *C.* **1910** I, 217, 977; *Frdl.* **9**, 426, 427, 428; Höchster Farbw., D. R. P. 256899; *C.* **1913** I, 975; *Frdl.* **11**, 459. Färbt mit Eisensalzen gebeizte Wolle unecht rotviolett an (MÖHLAU, *B.* **52**, 1733).

3-Methoxy-naphthoesäure-(2) $C_{12}H_{10}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$ [1]). *B.* Durch Verseifung von 3-Methoxy-naphthoesäure-(2)-methylester mit wäßrigem oder wäßrig-alkoholischem Alkali (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1748). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 133° bis 134° (FROELICHER, COHEN, *Soc.* **121**, 1657).

3-Benzyloxy-naphthoesäure-(2) $C_{18}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$ [2]). *B.* Durch Einw. von Benzylchlorid auf die Natriumverbindung des 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylesters und Verseifung des entstandenen Esters mit 20%iger alkoholischer Kalilauge (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1748). — Nadeln (aus Alkohol). F: 130—132°.

3-Acetoxy-naphthoesäure-(2) $C_{13}H_{10}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$ *(S. 335)*. Geht beim Erhitzen auf 220—230° unter Abspaltung von Essigsäure in ein anhydridartiges Produkt über, das mit Anilin das Anilid, mit Diäthylamin das Diäthylamid der 3-Oxy-naphthoesäure-(2) liefert (Höchster Farbw., D.R.P. 295183; *C.* **1916** II, 1094; *Frdl.* **12**, 914). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung in Gegenwart von $NaHSO_3$ und Na_2SO_3 2-Formyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (WEIL, HEERDT, *B.* **55**, 226).

---

[1]) Die obige Verbindung wird von FROELICHER, COHEN als 2-Methoxy-naphthoesäure-(1) bezeichnet, was aber im Hinblick auf die große Schmelzpunkts-Differenz wenig wahrscheinlich ist (vgl. Hptw., S. 328). Nach Priv.-Mitt. der Firma POULENC Frères ist die an COHEN gelieferte Säure 3-Oxy-naphthoesäure-(2) gewesen. Dementsprechend sind im Beilstein-Ergänzungswerk die Verbindungen von COHEN, DUDLEY und FROELICHER, COHEN als Derivate der 3-Oxy-naphthoesäure-(2) eingereiht worden.

[2]) Vgl. Anm. 1.

3-Benzoyloxy-naphthoesäure-(2) $C_{18}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$. Geht beim Erhitzen auf 230° unter Abspaltung von Benzoesäure in ein anhydridartiges Produkt über, das mit Anilin 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-anilid liefert (Höchster Farbw., D. R. P. 295183; *C.* 1916 II, 1094; *Frdl.* 12, 914).

3-[Carbomethoxy-oxy]-naphthoesäure-(2) $C_{13}H_{10}O_5 = CH_3\cdot O_2C\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2) und Chlorameisensäuremethylester in Gegenwart von Dimethylanilin in Benzol (E. FISCHER, HOESCH, *A.* 391, 355). — Nadeln oder Prismen (aus Essigester + Petroläther). F: ca. 174—175° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, warmem Äther und Chloroform, ziemlich schwer in heißem Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

[3-Carboxy-naphthyl-(2)-oxy]-essigsäure, [Naphthoxy-(2)-essigsäure]-carbonsäure-(3) $C_{13}H_{10}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2) und Chloressigsäure in verd. Natronlauge auf dem Wasserbad (R. MEYER, DUCZMAL, *B.* 46, 3377). — Blätter (aus Alkohol). F: 224—225°. Schwer löslich in Wasser.

3-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{12}H_{10}O_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 335). B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2) mit methylalkoholischer Schwefelsäure (COHEN, DUDLEY, *Soc.* 97, 1748)[1]. — Rhombisch (REBEK, *M.* 34, 1521). F: 73,5—74° (korr.) (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* 20, 682 Anm.), 73—74° (C., D.), 73° (FRIEDL, *M.* 31, 923). — Wird durch verd. Alkalien schon in der Kälte verseift (F.). Liefert mit Benzaldehyd bei Abwesenheit eines Lösungsmittels beim Einleiten von Chlorwasserstoff 3-Oxy-4-[α-chlor-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester, beim Einleiten von Bromwasserstoff die entsprechende Bromverbindung (F.); reagiert analog mit p-Toluylaldehyd (R., *M.* 34, 1522), ferner bei Gegenwart von Äther oder Benzol mit m- und p-Nitro-benzaldehyd (SEIB, *M.* 34, 1567), Terephthalaldehyd (LUGNER, *M.* 36, 143) und Anisaldehyd (WEISHUT, *M.* 34, 1548). Bei der Einw. von p-Toluylaldehyd und Chlorwasserstoff in Äther entsteht p-Tolyl-bis-[2-oxy-3-carbomethoxy-naphthyl-(1)]-methan (R., *M.* 34, 1525); eine analoge Verbindung wurde als Nebenprodukt bei der Einw. von Anisaldehyd und Bromwasserstoff in Methanol erhalten (W., *M.* 34, 1551). — Gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung (J., H.; F.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünlichgelb (J., H.).

3-Methoxy-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{13}H_{12}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 335)*[1]. *B.* Durch Umsetzung von 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung (COHEN, DUDLEY, *Soc.* 97, 1748). — Tafeln. F: 45—47°. Kp_{30}: 217°.

3-Oxy-naphthoesäure-(2)-äthylester $C_{13}H_{12}O_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 335).* Monokline Prismen (REBEK, *M.* 34, 1521). F: 80—81°.

3-Methoxy-naphthoesäure-(2)-l-menthylester $C_{22}H_{28}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$[1]. *B.* Durch Umsetzen von 3-Methoxy-naphthoesäure-(2) mit Phosphorpentachlorid und Erhitzen des entstandenen Chlorids mit l-Menthol (COHEN, DUDLEY, *Soc.* 97, 1748). — Krystalle. F: 88,5—90° (C., D.). D_4^{20}: 1,083 (unterkühlt); D_4^{100}: 1,025 (C., D.). $[\alpha]_D^{20}$: —48,94° (unterkühlt); $[\alpha]_D^{100}$: —46,84° (C., D.); $[\alpha]_D$ = —46,9° (in CS_2; c = 5), —51,2° (in Benzol; c = 5) (KENYON, PICKARD, *Soc.* 107, 58); Rotationsdispersion der Lösungen in CS_2 und Benzol: K., P.

3-Benzyloxy-naphthoesäure-(2)-l-menthylester $C_{28}H_{32}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$[1]. *B.* Aus 3-Benzyloxy-naphthoesäure-(2) durch Umsetzung mit Phosphorpentachlorid in Benzol und Erhitzen des entstandenen Chlorids mit l-Menthol (COHEN, DUDLEY, *Soc.* 97, 1748). — Nicht rein erhalten. Dichte und Drehungsvermögen bei 20° und 100°: C., D.

3-Oxy-naphthoesäure-(2)-[3-carboxy-naphthyl-(2)-ester], [3-Oxy-naphthoyl-(2)]-[3-oxy-naphthoesäure-(2)] $C_{22}H_{14}O_5 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$. *B.* Aus [3-(Carbomethoxy-oxy)-naphthoyl-(2)]-[3-oxy-naphthoesäure-(2)] durch Einw. von Ammoniak in verd. Aceton (E. FISCHER, HOESCH, *A.* 391, 356; vgl. FI., FREUDENBERG, *A.* 384, 244). — Gelbe Nadeln (aus verd. Aceton). F: ca. 245° (korr.; Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und Chloroform, ziemlich schwer in Äther und Benzol, schwer in Ligroin. Löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten mit gelber Farbe. — Wird beim Kochen mit Wasser langsam, beim Kochen mit Alkalien rasch unter Bildung von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) gespalten. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine schwache Grünfärbung.

[3-(Carbomethoxy-oxy)-naphthoyl-(2)]-[3-oxy-naphthoesäure-(2)] $C_{24}H_{16}O_7 = CH_3\cdot O_2C\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-[Carbomethoxy-oxy]-naphthoesäure-(2)-chlorid und 3-Oxy-naphthoesäure-(2) bei Gegenwart von Dimethylanilin in Benzol (E. FISCHER,

[1]) Vgl. S. 147 Anm. 1.

HOESCH, *A.* 391, 356). — Nadeln (aus Essigester + Ligroin). F: ca. 215° (korr.; Zers.). Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, Aceton und Essigester und in heißem Benzol, schwer in Äther, sehr wenig in Chloroform, fast unlöslich in Ligroin.

3-[Carbomethoxy-oxy]-naphthoesäure-(2)-chlorid $C_{13}H_9O_4Cl = CH_3 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot COCl$. *B.* Aus 3-[Carbomethoxy-oxy]-naphthoesäure-(2) durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid (E. FISCHER, HOESCH, *A.* 391, 355). — Spieße (aus Ligroin). F: 107° (korr.).

3-Oxy-naphthoesäure-(2)-diäthylamid $C_{15}H_{17}O_2N = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Acetoxy-naphthoesäure-(2) auf 200—220° bis zum Aufhören der Essigsäurebildung und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Diäthylamin bei gewöhnlicher Temperatur (Höchster Farbw., D. R. P. 295183; *C.* 1916 II, 1094; *Frdl.* 12, 914). — Krystalle (aus Alkohol). F: 180°.

3-Oxy-naphthoesäure-(2)-hydrazid $C_{11}H_{10}O_2N_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ (*S. 336*). Verwendung als Komponente von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 291712; *C.* 1916 I, 1104; *Frdl.* 12, 372.

3-Oxy-naphthoesäure-(2)-benzoylhydrazid $C_{18}H_{14}O_3N_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-hydrazid mit Benzoylchlorid in Dichlorbenzol (BAYER & Co., D. R. P. 291712; *C.* 1916 I, 1104; *Frdl.* 12, 372). — Blättchen (aus Alkohol). Erweicht von 240° an, schmilzt bei 256°. Löslich in siedendem Alkohol, Aceton und Dichlorbenzol, sehr wenig löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. — Verwendung als Komponente von Azofarbstoffen: B. & Co.

N.N'-Bis-[3-oxy-naphthoyl-(2)]-hydrazin $C_{22}H_{16}O_4N_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. Verwendung als Komponente von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 291712; *C.* 1916 I, 1104; *Frdl.* 12, 372.

4-Jod-3-oxy-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_7O_3I = HO \cdot C_{10}H_5I \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Jod-Kaliumjodid-Lösung auf 3-Oxy-4-hydroxymercuri-naphthoesäure-(2) in essigsaurer Lösung (BRIEGER, SCHULEMANN, *J. pr.* [2] 89, 131). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). — Reagiert mit diazotierter Sulfanilsäure unter Verdrängung des Jods.

3-Mercapto-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_8O_2S = HS \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Amino-naphthoesäure-(2) durch Diazotieren und Umsetzen mit Alkalipolysulfid (KALLE & Co., D. R. P. 240118; *C.* 1911 II, 1567; *Frdl.* 10, 510). — Hellgelbe Krystalle (aus Methanol). F: 275—276°.

S-[3-Carboxy-naphthyl-(2)]-thioglykolsäure, [S-Naphthyl-(2)-thioglykolsäure]-carbonsäure-(3) $C_{13}H_{10}O_4S = HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Amino-naphthoesäure-(2) durch Diazotieren, Umsetzen mit Alkalipolysulfid (KALLE & Co., D. R. P. 240118; *C.* 1911 II, 1567; *Frdl.* 10, 510) oder Alkalixanthogenat (FRIEDLÄNDER, WOROSHZOW, *A.* 388, 19) und Behandeln der entstandenen 3-Mercapto-naphthoesäure-(2) mit Chloressigsäure in alkal. Lösung. Durch Umsetzung von diazotierter 3-Amino-naphthoesäure-(2) mit Thioglykolsäure (K. & Co.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 224° (Zers.) (F., W.), 203° (K. & Co.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Chloroform und in Benzol-Kohlenwasserstoffen (F., W.). — Durch Erhitzen des Natriumsalzes mit Acetanhydrid und Natriumacetat, Verseifen mit verd. Natronlauge und nachfolgende Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung erhält man 5.6.5'.6'-Dibenzo-thioindigo (Syst. No. 2775) (F., W.; vgl. K. & Co.).

2. Oxy-carbonsäuren $C_{12}H_{10}O_3$.

1. *[2-Oxy-naphthyl-(1)]-essigsäure* $C_{12}H_{10}O_3 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-essigsäure $C_{13}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von [2-Methoxy-naphthyl-(1)]-brenztraubensäure mit Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 95, 59). — Krystalle (aus Alkohol). F: 210° bis 211°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und in heißem Benzol, sehr wenig in Petroläther.

2. *[4-Oxy-naphthyl-(1)]-essigsäure* $C_{12}H_{10}O_3 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-essigsäure $C_{13}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem durch Erhitzen von 4-Methoxy-naphthaldehyd-(1) mit Hippursäure, Acetanhydrid und Natriumacetat erhältlichen 2-Phenyl-4-[4-methoxy-naphthyl-(1)-methylen]-oxazolon-(5) (Syst. No. 4300) durch Kochen mit verd. Natronlauge und Oxydation der entstandenen [4-Methoxy-naphthyl-(1)]-brenztraubensäure mit Wasserstoffperoxyd (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 95, 60). — Nadeln (aus Wasser). F: 144—145°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther, unlöslich in Petroläther.

3. ***8-Oxymethyl-naphthalin-carbonsäure-(1), 8-Oxymethyl-naphthoesäure-(1)*** $C_{12}H_{10}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (Naphthalid, Syst. No. 2466) entsteht beim Erhitzen von Naphthalidcarbonsäure (s. nebenstehende Formel) auf 270° (ERRERA, AJON, *G.* **44** II, 95).

4. ***3-Oxy-x-methyl-naphthalin-carbonsäure-(2), 3-Oxy-x-methyl-naphthoesäure-(2)*** $C_{12}H_{10}O_3 = HO\cdot C_{10}H_5(CH_3)\cdot CO_2H$.

3-Oxy-x-chlormethyl-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{13}H_{11}O_3Cl = HO\cdot C_{10}H_5(CH_2Cl)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester und Formaldehyd in Gegenwart von konz. Salzsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **20**, 682). — Fast farblose Nadeln (aus Toluol). F: 164,5—166° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Aceton, Benzol und Äther, schwer in Eisessig und Toluol. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine grünlichgelbe Färbung. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 314.

3. Oxy-carbonsäuren $C_{13}H_{12}O_3$.

1. ***β-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-propionsäure*** $C_{13}H_{12}O_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

β-[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-propionsäure $C_{14}H_{14}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von β-[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-acrylsäure (s. u.) mit Natriumamalgam in sodaalkalischer Lösung (BARGER, STARLING, *Soc.* **99**, 2033). — Nadeln (aus Wasser). F: 128°. Löslich in ca. 1000 Tln. siedendem Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit P_2O_5 in Benzol auf dem Wasserbad 4-Methoxy-perinaphthindanon-(1) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 571).

2. ***β-[4-Oxy-naphthyl-(1)]-propionsäure*** $C_{13}H_{12}O_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

β-[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-propionsäure $C_{14}H_{14}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-acrylsäure und Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in verd. Sodalösung (WINDAUS, BERNTHSEN-BUCHNER, *B.* **50**, 1121). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 165—166°. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwerer in Äther, fast unlöslich in Wasser.

β-[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-propionsäurehydrazid $C_{14}H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus β-[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-propionsäure durch Verestern mit alkoh. Salzsäure und Kochen des Äthylesters mit Hydrazinhydrat (WINDAUS, BERNTHSEN-BUCHNER, *B.* **50**, 1122). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 155—156°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwerer in Äther, sehr wenig in Wasser.

4. γ-Oxy-γ-[naphthyl-(2)]-buttersäure $C_{14}H_{14}O_3 = C_{10}H_7\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

B. Das Lacton (Syst. No. 2466) entsteht in geringer Menge bei der Destillation von γ-[Naphthyl-(2)]-paraconsäure (Syst. No. 2619) (BEHREND, LUDEWIG, *A.* **379**, 360).

h) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_3$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{13}H_{10}O_3$.

1. ***β-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-acrylsäure*** $C_{13}H_{10}O_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CH:CH\cdot CO_2H$.

β-[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-acrylsäure $C_{14}H_{12}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Umsetzung von 2-Methoxy-naphthaldehyd-(1) mit Äthylacetat in Gegenwart von fein verteiltem Natrium und Verseifung des entstandenen Äthylesters mit methylalkoholischer Natronlauge (BARGER, STARLING, *Soc.* **99**, 2032). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 160°. — Wird durch Natriumamalgam zu β-[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-propionsäure reduziert. Gibt beim Erhitzen mit 1 Mol Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad 5.6-Benzo-cumarin.

2. ***β-[4-Oxy-naphthyl-(1)]-acrylsäure*** $C_{13}H_{10}O_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CH:CH\cdot CO_2H$.

β-[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-acrylsäure $C_{14}H_{12}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ (*S. 341*). *B.* {Durch 36-stdg. Erhitzen von 4-Methoxy-naphthaldehyd-(1) . . . . (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 814}; vgl. WINDAUS, BERNTHSEN-BUCHNER, *B.* **50**, 1121). — Gibt bei der katalytischen Hydrierung β-[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-propionsäure.

2. Oxy-carbonsäuren $C_{14}H_{12}O_3$.

1. ***2-Oxy-diphenylmethan-α-carbonsäure, 2-Oxy-diphenylessigsäure*** $C_{14}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

2-Oxy-diphenylessigsäure-[β-amino-äthylamid], N-[2-Oxy-diphenylacetyl]-äthylendiamin $C_{16}H_{18}O_2N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Lacton der 2-Oxy-diphenylessigsäure durch Einw. von 50%igem Äthylendiamin in siedendem Alkohol (Bistrzycki, Schmutz, *A.* **415**, 27). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 197°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser. Leicht löslich in verd. Alkalien und Säuren; wird aus alkal. Lösungen durch CO_2 gefällt. — Wird durch Säuren bei längerer Einw. unter Rückbildung der Ausgangsmaterialien zersetzt.

2. ***4-Oxy-diphenylmethan-α-carbonsäure, 4-Oxy-diphenylessigsäure*** $C_{14}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ *(S. 342)*. *B.* Bei 2—3-tägigem Kochen von 4.4'-Dimethoxy-triphenylacetonitril mit Jodwasserstoffsäure (D: 2,0) und rotem Phosphor (Vorländer, *B.* **44**, 2473). — Prismatische Krystalle (aus Wasser). F: 172—173°.

Äthylester $C_{16}H_{16}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Prismen (aus CS_2). F: 92° (Vorländer, *B.* **44**, 2474).

3. ***α-Oxy-diphenylmethan-α-carbonsäure, α-Oxy-diphenylessigsäure, Diphenylglykolsäure, Benzilsäure*** $C_{14}H_{12}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CO_2H$ *(S. 342)*. *B.* Der Äthylester (S. 152) entsteht beim Zufügen von 1 Mol Phenylmagnesiumbromid in Äther zu einer äther. Lösung von Benzoylameisensäureäthylester; man verseift mit alkoh. Kalilauge (Vorländer, Pritzsche, *B.* **46**, 1795; Acree, *Am.* **50**, 394). Durch Einw. von Sodalösung auf Diphenylchloressigsäure (Stollé, *B.* **43**, 2472). Aus Diphenylbromessigsäureäthylester beim Umsetzen mit Magnesium in Äther und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser (Salkind, Peschekerowa, Ж. **46**, 487; *C.* **1914** II, 1269). Bei der Oxydation von *α.δ*-Dioxy-*α.α.δ.δ*-tetraphenyl-*β*-butin mit $KMnO_4$-Lösung bei 0° (Dupont, *C. r.* **150**, 1524; *A. ch.* [8] **30**, 533). — *Darst.* Man versetzt eine Lösung von 500 g Natriumhydroxyd und 115 g Natriumbromat in 880 g Wasser unter Rühren auf dem Wasserbad (Temperatur 85—90°) mit 450—460 g rohem feuchtem Benzoin und fügt währenddessen unter fortgesetztem Rühren im Lauf von 5—6 Stunden 800 g Wasser hinzu. Sobald das Reaktionsgemisch in Wasser nahezu klar löslich ist, verdünnt man mit 4 l Wasser, filtriert nach dem Absetzen über Nacht und setzt soviel verd. Schwefelsäure zu (etwa 1300 cm³ einer Lösung aus 3 Tln. Wasser und 1 Tl. konz. Schwefelsäure), daß eben noch kein Brom in Freiheit gesetzt wird; Ausbeute 450—484 g (Organic Syntheses, Coll. Vol. 1 [New York 1932], S. 82). Zur Darstellung aus Benzil nach H. v. Liebig (*B.* **41**, 1644) vgl. Organic Syntheses **1** [New York 1921], S. 29. — F: 150—151° (Acree, *Am.* **50**, 395). Die bei 25° gesättigte wäßr. Lösung ist 0,0077 n; Löslichkeit in Salzsäure von verschiedener Konzentration bei 25°: Knox, Richards, *Soc.* **115**, 514. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: Böeseken, *R.* **35**, 222; bei 0—65°: Wightman, Jones, *Am.* **46**, 74; **48**, 336; in absol. Alkohol bei 15°, 25° und 35°: Lloyd, Wiesel, Jones, *Am. Soc.* **38**, 125. Einfluß von Benzilsäure auf die elektrische Leitfähigkeit wäßr. Borsäure-Lösungen: Böe.; Böe., Kalshoven, *R.* **37**, 141. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: 9×10^{-4} (W., J.; Böe.).

Benzilsäure geht bei 12-stündigem Erhitzen auf 155—165° unter 15 mm Druck oder bei mehrtägigem Erhitzen auf 100° in Benzilid (Syst. No. 2775) über (Staudinger, *B.* **44**, 545). Gibt mit Manganioxydhydrat in wäßr. Suspension eine braune Färbung; beim Erwärmen entsteht Benzophenon (Böeseken, Verkade, *C.* **1917** I, 850). Reduktion zu Diphenylessigsäure s. bei dieser, Ergw. Bd. IX, S. 280. Benzilsäure wird durch unverdünntes Thionylchlorid in Benzophenon übergeführt (H. Meyer, *M.* **22**, 793); in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung erhält man bei Einw. von 3 Mol Thionylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur Diphenylchloressigsäure, bei Einw. von 6 Mol Thionylchlorid bei Siedetemperatur Diphenylchloressigsäureanhydrid; eine damit isomere Verbindung $C_{28}H_{20}O_3Cl_2$ (S. 152) wurde als Nebenprodukt bei der Einw. von Thionylchlorid in kaltem Tetrachlorkohlenstoff und in heißem Essigester sowie bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf Benzilsäure beobachtet (Stollé, *B.* **43**, 2471). Benzilsäure gibt bei der Einw. von Aluminiumchlorid in warmem Benzol Fluoren-carbonsäure-(9) (Vorländer, Pritzsche, *B.* **46**, 1794). Zur Einw. von Phenylisocyanat (Lambling, *Bl.* [3] **29**, 128) vgl. die Verbindung $C_{27}H_{20}O_2N_2$ *(Hptw. Bd. XII, S. 445)*; beim Erwärmen von Benzilsäure mit $1^1/_4$ Mol Phenylisocyanat auf dem Wasserbad entsteht N.N'-Diphenyl-harnstoff (Becker, Bistrzycki, *Helv.* **2**, 116). Benzilsäure gibt beim Erwärmen mit 1,5 Mol Phenylsenföl auf dem Wasserbad 4-Phenylimino-3.5.5-triphenyl-thiazolidon-(2) (Syst. No. 4298) (Bettschart, Bistrzycki, *Helv.* **2**, 129). Gibt mit Phenylsenföl in Eisessig-Schwefelsäure in der Kälte Phenylthiocarbamidsäure-S-[α-carboxy-benzhydrylester] (Syst.

No. 1634) (BECK., BI., *B.* 47, 3151); reagiert analog mit o-, m- und p-Tolylsenföl in Eisessig-Schwefelsäure (BECK., BI., *Helv.* 2, 111) und mit Isobutylsenföl und Allylsenföl bei Gegenwart von P_2O_5 in Eisessig-Schwefelsäure (BETT., BI., *Helv.* 2, 126). — Benzilsäure wird im Organismus des Kaninchens nicht verändert (SIEBURG, HARLOFF, *H.* 108, 205). — $NH_4C_{14}H_{11}O_3$. Krystalle (MCMASTER, WRIGHT, *Am. Soc.* 40, 692). — Natriumsalz. Gibt eine krystallinisch-flüssige Schmelze (VORLÄNDER, *B.* 43, 3128). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 35—65°: WIGHTMAN, JONES, *Am.* 48, 324.

Verbindung $C_{28}H_{20}O_3Cl_2$. Ist vielleicht als $[(C_6H_5)_2C(COCl)]_2O$ anzusehen. — *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Thionylchlorid auf Benzilsäure in kaltem Tetrachlorkohlenstoff oder in heißem Essigester oder bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf Benzilsäure (STOLLÉ, *B.* 43, 2472). — Krystalle (aus Essigester). F: 119°. Unlöslich in Sodalösung. — Gibt bei Einw. von Anilin in Äther eine bei 134° schmelzende Substanz.

α-Methoxy-diphenylessigsäure, Methylätherbenzilsäure $C_{15}H_{14}O_3 = (C_6H_5)_2C(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

a) Präparat von Klinger. *B.* Durch Verseifen von α-Methoxy-diphenylessigsäuremethylester (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (KLINGER, *A.* 390, 371). — Nadeln. F: 99—100°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwerer in heißem Wasser.

b) Präparat von Staudinger, Bereza. *B.* Aus der Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2486) durch Einw. von methylalkoholischer Schwefelsäure und Erwärmen der so erhaltenen Verbindung $C_{21}H_{18}O_4$ mit 5%iger Natronlauge im Wasserstoffstrom (STAUDINGER, BEREZA, *A.* 380, 271). — Krystalle (aus CS_2 + Petroläther). F: 111—112°.

OC·O
$(C_6H_5)_2\dot{C}\cdot\dot{C}<\begin{matrix}CH:CH\\CH:CH\end{matrix}>CO$

α-Äthoxy-diphenylessigsäure, Äthylätherbenzilsäure $C_{16}H_{16}O_3 = (C_6H_5)_2C(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Auflösen von Diphenylbromessigsäurebromid in Äthylalkohol und Verseifen des entstandenen Äthylesters mit alkoh. Kalilauge (KLINGER, *A.* 390, 372). Neben anderen Verbindungen beim Umsetzen von Diphenylbromessigsäureäthylester mit Magnesium in Äther in Wasserstoff-Atmosphäre und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser (SALKIND, PESCHEKEROWA, Ж. 46, 488; *C.* 1914 II, 1269). — Trikline Tafeln (aus Äther) (JOHNSEN, *C.* 1914 II, 535). F: 113—114° (K.), 114—115° (S., P.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform und siedendem Petroläther, schwer in Wasser (K.). — $AgC_{16}H_{15}O_3$ (S., P.). — $Ba(C_{16}H_{15}O_3)_2$. Blättchen (aus Wasser) (K.).

Benzilsäuremethylester $C_{15}H_{14}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 344)*. Existiert in einer monoklinen und in einer triklinen Form; beim Erhitzen mit Anilin auf 140—150° oder beim Destillieren unter vermindertem Druck geht die monokline Form vollständig in die trikline über (KLINGER, *A.* 389, 255). Kp_{13}: 187°.

α-Methoxy-diphenylessigsäuremethylester, Methylätherbenzilsäuremethylester $C_{16}H_{16}O_3 = (C_6H_5)_2C(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Methanol auf Diphenylbromessigsäurebromid in der Kälte (KLINGER, *A.* 390, 372). Durch Behandeln von Diphenylbromessigsäure mit methylalkoholischer Schwefelsäure (MEERWEIN, *A.* 396, 262). — Krystalle. F: 29° (M.). Kp_{16}: 191° (M.); Kp_{19}: 191—192° (K.). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther (M.).

Benzilsäureäthylester $C_{16}H_{16}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 345)*. *B.* Aus benzilsaurem Silber und Äthyljodid (CURTIUS, *J. pr.* [2] 95, 195). Durch langsamen Zusatz von 1 Mol Phenylmagnesiumbromid in Äther zu einer äther. Lösung von Benzoylameisensäureäthylester (ACREE, *Am.* 50, 394; VORLÄNDER, PRITZSCHE, *B.* 46, 1795). — F: 34° (C.). Kp_{18}: 188—190° (C.).

Benzilsäure-[4-nitro-benzylester] $C_{21}H_{17}O_5N = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus benzilsaurem Natrium und 4-Nitro-benzylbromid in siedendem verdünntem Alkohol (LYONS, REID, *Am. Soc.* 39, 1730). — Krystalle (aus Alkohol). F: 99,5°.

Benzilsäureamid $C_{14}H_{13}O_2N = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 345)*. *B.* Durch Einw. von Wasser, verd. Alkohol oder konz. Ammoniak auf Benzilsäureazid (CURTIUS, *J. pr.* [2] 95, 202, 204).

Benzilsäurediäthylamid $C_{18}H_{21}O_2N = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CO\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Benzilsäureazid und Diäthylamin in Äther (CURTIUS, *J. pr.* [2] 95, 205). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 95—96°.

Benzilsäurepropylamid $C_{17}H_{19}O_2N = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzilsäureazid und Propylamin in Äther (CURTIUS, *J. pr.* [2] 95, 204). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 80—82°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Benzilsäurehydroxylamid, Benzilhydroxamsäure $C_{14}H_{13}O_3N = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ bezw. $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot C(OH):N\cdot OH$. *B.* Aus Benzilsäuremethylester und Hydroxylamin in Natriumäthylat-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (ANGELI, ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **23** II, 103). — Nadeln (aus Benzol). Zersetzt sich bei 139° unter Bildung von Benzophenon, Ammoniak und CO_2. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine vorübergehende Rotfärbung. Liefert ein nicht einheitliches Kupfersalz, das sich gegen 160° unter Bildung von Benzophenon zersetzt und in wasserfreien Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist.

Benzilsäurehydrazid $C_{14}H_{14}O_2N_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus Benzilsäureäthylester und Hydrazinhydrat in siedendem absolutem Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 196). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 168—169°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, schwer in Wasser, fast unlöslich in Äther, unlöslich in Petroläther. — Zersetzt sich einige Grade oberhalb des Schmelzpunkts. — $C_{14}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Krystalle. F: 174—176° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Benzol und Eisessig, unlöslich in Äther. — $NaC_{14}H_{13}O_2N_2$. Bräunlicher Niederschlag. Läßt sich nicht umkrystallisieren. Schmilzt gegen 158—160°.

Benzilsäure-isopropylidenhydrazid $C_{17}H_{18}O_2N_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzilsäurehydrazid und Aceton in verd. Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 198). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 190°.

Benzilsäure-benzalhydrazid $C_{21}H_{18}O_2N_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzilsäurehydrazid und Benzaldehyd in verd. Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 197). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 198°. Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin.

Benzilsäure-[α-phenyl-äthylidenhydrazid] $C_{22}H_{20}O_2N_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzilsäurehydrazid und Acetophenon bei 160—170° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 198). — Nadeln (aus Alkohol). F: 180—181°. Löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

Benzilsäure-salicylalhydrazid $C_{21}H_{18}O_3N_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Benzilsäurehydrazid und Salicylaldehyd in warmem Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 197). — Nadeln. F: 244—245°. Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, fast unlöslich in Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin.

Benzilsäure-acetylhydrazid $C_{16}H_{16}O_3N_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Schütteln von Benzilsäurehydrazid mit Essigsäureanhydrid und Kalilauge (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 199). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 192—194°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin.

Benzilsäure-benzoylhydrazid $C_{21}H_{18}O_3N_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzilsäurehydrazid und Benzoylchlorid in verd. Kalilauge (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 199). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 156—157°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Wasser und Benzol, unlöslich in Ligroin.

N.N'-Bis-[α-oxy-diphenylacetyl]-hydrazin $C_{28}H_{24}O_4N_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C(OH)(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Benzilsäurehydrazid durch Einw. von Jod in siedendem Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 199). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 256—257°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Benzol und Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin.

Brenztraubensäureverbindung des Benzilsäurehydrazids, Benzilsäure-[α-carboxy-äthylidenhydrazid] $C_{17}H_{16}O_4N_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzilsäurehydrazid und Brenztraubensäure in sehr verd. Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 198). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 197—198°.

Acetessigesterverbindung des Benzilsäurehydrazids $C_{20}H_{22}O_4N_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzilsäurehydrazid und Acetessigester bei 160—180° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 198). — Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). F: 114—115°.

Benzilsäureazid $C_{14}H_{11}O_2N_3 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Aus salzsaurem Benzilsäurehydrazid und Natriumnitrit in Wasser unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 200). — Harzige Masse. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Wird durch verd. Alkohol oder Wasser unter Bildung von Benzophenon und Benzilsäureamid zersetzt.

4.4'-Dibrom-α-oxy-diphenylessigsäure, 4.4'-Dibrom-benzilsäure $C_{14}H_{10}O_3Br_2 = (C_6H_4Br)_2C(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4.4'-Dibrom-benzil durch Einw. von Natriumäthylat-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (BILTZ, *B.* **43**, 1818). — Nadeln oder Prismen (aus Chloroform + Ligroin). F: 108—110°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Gibt beim Erhitzen auf 180° 4.4'-Dibrom-benzophenon (B., *B.* **43**, 1819, 2262).

Liefert beim Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor in Eisessig 4.4'-Dibrom-diphenylessigsäure (B., *B.* **43**, 1819). Liefert mit Harnstoff in siedendem Eisessig oder beim Erhitzen ohne Lösungsmittel auf ca. 220° 5.5-Bis-[4-brom-phenyl]-hydantoin (B., *B.* **43**, 1818).

α-Mercapto-diphenylessigsäure, Thiobenzilsäure $C_{14}H_{12}O_2S = (C_6H_5)_2C(SH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von siedender 1%iger Kalilauge auf Isobutylthiocarbamidsäure-S-[α-carboxy-benzhydrylester] (s. u.) (BETTSCHART, BISTRZYCKI, *Helv.* **2**, 129), auf Allylthiocarbamidsäure-S-[α-carboxy-benzhydrylester] (s. u.) (BETT., BI., *Helv.* **2**, 127) und auf Phenylthiocarbamidsäure-S-[α-carboxy-benzhydrylester] (Syst. No. 1634) (BECKER, BI., *B.* **47**, 3152). — Tafeln (aus Essigsäure), Krystalle (aus Toluol). F: 147,5—149°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Aceton, Benzol und siedendem Methanol, sehr wenig in siedendem Wasser (BECK., BI.). — Wird durch Ferrichlorid in salzsaurer Lösung zu Bis-[α-carboxy-benzhydryl]-disulfid oxydiert (BECK., BI.). Gibt in wäßr. Suspension mit sehr verd. Ferrichlorid-Lösung und etwas Ammoniak eine violette Färbung (BECK., BI.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die schnell in Rot und beim Erhitzen unter CO-Entwicklung in Rotbraun übergeht (BECK., BI.).

Isobutylthiocarbamidsäure-S-[α-carboxy-benzhydrylester], S-Isobutylcarbaminyl-thiobenzilsäure $C_{19}H_{21}O_3NS = (C_6H_5)_2C(CO_2H)\cdot S\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzilsäure und Isobutylsenföl bei Gegenwart von P_2O_5 in Eisessig-Schwefelsäure (BETTSCHART, BISTRZYCKI, *Helv.* **2**, 128). — Tafeln (aus Benzol + Petroläther). F: 123—124° (Zers.). — Liefert beim Verseifen mit Alkalien Thiobenzilsäure. Gibt beim Erwärmen mit Pyridin auf 60° Isobutylthiocarbamidsäure-S-benzhydrylester (Ergw. Bd. VI, S. 328).

Allylthiocarbamidsäure-S-[α-carboxy-benzhydrylester], S-Allylcarbaminyl-thiobenzilsäure $C_{18}H_{17}O_3NS = (C_6H_5)_2C(CO_2H)\cdot S\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH{:}CH_2$. *B.* Aus Benzilsäure und Allylsenföl bei Gegenwart von P_2O_5 in Eisessig-Schwefelsäure (BETTSCHART, BISTRZYCKI, *Helv.* **2**, 126). — Prismen (aus Aceton oder Benzol). Zersetzt sich, rasch erhitzt, von ca. 133° an. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig und in kaltem Chloroform und Aceton, schwer in Äther, Petroläther und CS_2. — Liefert beim Kochen mit 1%iger Kalilauge Thiobenzilsäure. Gibt beim Erwärmen mit Pyridin auf 60° oder beim Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure oder Dimethylsulfatlösung Allylthiocarbamidsäure-S-benzhydrylester (Ergw. Bd. VI, S. 328). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird nach einiger Zeit kirschrot.

Bis-[α-carboxy-benzhydryl]-disulfid, Dibenzhydryldisulfid-α.α'-dicarbonsäure $C_{28}H_{22}O_4S_2 = (C_6H_5)_2C(CO_2H)\cdot S\cdot S\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Thiobenzilsäure mit Ferrichlorid in salzsaurer Lösung (BECKER, BISTRZYCKI, *B.* **47**, 3154). Prismen (aus Essigsäure). Zersetzt sich bei 174°. Löslich in heißem Alkohol, schwerer in heißem Eisessig, sehr wenig in Äther und Benzol. Löst sich in konz. Schwefelsäure beim Erwärmen mit roter Farbe.

α-Methylmercapto-diphenylessigsäuremethylester, S-Methyl-thiobenzilsäuremethylester $C_{16}H_{16}O_2S = (C_6H_5)_2C(S\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Thiobenzilsäure und Dimethylsulfat in methylalkoholischer Kalilauge (BECKER, BISTRZYCKI, *B.* **47**, 3153). — Prismen (aus Methanol). F: 66,5—67,5°. Leicht löslich in Benzol und siedendem Methanol, sehr wenig in siedendem Petroläther. Löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit bräunlichgelber Farbe, die beim Aufbewahren oder beim Erwärmen in Bräunlichrot übergeht.

Bis-[α-carbomethoxy-benzhydryl]-disulfid, Dibenzhydryldisulfid-α.α'-dicarbonsäuredimethylester $C_{30}H_{26}O_4S_2 = [(C_6H_5)_2C(CO_2\cdot CH_3)\cdot S—]_2$. *B.* Aus Bis-[α-carboxy-benzhydryl]-disulfid und Dimethylsulfat in methylalkoholischer Kalilauge (BECKER, BISTRZYCKI, *B.* **47**, 3154). — Prismen (aus Methanol). F: 130,5—131,5°. Leicht löslich in heißem Benzol und in Äther, ziemlich schwer in Methanol.

4. ***2'-Oxymethyl-diphenyl-carbonsäure-(2)*** $C_{14}H_{12}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln von Diphenyl-dialdehyd-(2.2') mit konz. Kalilauge, neben dem zugehörigen Lacton (Syst. No. 2467) (KENNER, TURNER, *Soc.* **99**, 2113). Das Lacton entsteht neben Diphenyl-diacrylsäure-(2.2') beim Erhitzen von Diphenyl-dialdehyd-(2.2') mit Acetanhydrid und Natriumacetat (WEITZENBÖCK, *M.* **34**, 209). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 146° (K., T.).

5. ***β-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-α-propylen-α-carbonsäure, β-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-crotonsäure*** $C_{14}H_{12}O_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot C(CH_3){:}CH\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (4-Methyl-5.6-benzo-cumarin, Syst. No. 2467) entsteht bei der Umsetzung von β-Naphthol mit Acetessigester in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (v. PECHMANN, COHEN, *B.* **17**,

2190; BACOVESCU, *B.* **43**, 1280) und beim Schmelzen von 5.6-Benzo-cumarin-essigsäure-(4) (DEY, *Soc.* **107**, 1628); man spaltet das Lacton durch Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (D., *Soc.* **107**, 1630). — Tafeln mit $^1/_2$ H_2O. F: 146° (Zers.) (D.). — Geht beim Schmelzen und beim Auflösen in konz. Schwefelsäure sowie beim Umkrystallisieren aus Alkohol in 4-Methyl-5.6-benzo-cumarin über (D.).

α-Chlor-β-[2-oxy-naphthyl-(1)]-crotonsäure $C_{14}H_{11}O_3Cl = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot C(CH_3):CCl \cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (3-Chlor-4-methyl-5.6-benzo-cumarin, Syst. No. 2467) entsteht aus β-Naphthol und α-Chlor-acetessigsäureäthylester in Gegenwart von konz. Schwefelsäure oder aus 4-Methyl-5.6-benzo-cumarin und Chlor in Eisessig; man spaltet das Lacton durch Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (DEY, *Soc.* **107**, 1629, 1630). — Tafeln. Schmilzt bei 148° unter Rückbildung von 3-Chlor-4-methyl-5.6-benzo-cumarin.

6. ***β-[1-Oxy-naphthyl-(2)]-α-propylen-α-carbonsäure, β-[1-Oxy-naphthyl-(2)]-crotonsäure*** $C_{14}H_{12}O_3 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (4-Methyl-7.8-benzo-cumarin, Syst. No. 2467) entsteht bei der Umsetzung von α-Naphthol mit Acetessigester in Gegenwart von konz. Schwefelsäure oder von Chlorwasserstoff in Äther (BARTSCH, *B.* **36**, 1967; BACOVESCU, *B.* **43**, 1282) und beim Erhitzen von 7.8-Benzo-cumarin-essigsäure-(4) (DEY, *Soc.* **107**, 1623).

β-[4-Nitro-1-oxy-naphthyl-(2)]-crotonsäure $C_{14}H_{11}O_5N = HO \cdot C_{10}H_5(NO_2) \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (6-Nitro-4-methyl-7.8-benzo-cumarin, Syst. No. 2467) entsteht beim Nitrieren von 4-Methyl-7.8-benzo-cumarin und beim Erhitzen von 6-Nitro-7.8-benzo-cumarin-essigsäure-(4) auf den Schmelzpunkt; man spaltet das Lacton durch Kochen mit Natronlauge (DEY, *Soc.* **107**, 1625). — Schmilzt bei 128—130° und geht dabei wieder in 6-Nitro-4-methyl-7.8-benzo-cumarin über.

3. Oxy-carbonsäuren $C_{15}H_{14}O_3$.

1. ***α-Oxy-dibenzyl-α-carbonsäure, α-Oxy-α.β-diphenyl-propionsäure, α.β-Diphenyl-milchsäure, Phenyl-benzyl-glykolsäure*** $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CO_2H$ *(S. 347)*. *B.* Bei $1^1/_2$-stdg. Kochen von α-Phenyl-β-benzoyl-äthylenoxyd mit Natriumäthylat-Lösung (WIDMAN, *B.* **49**, 484). — Nadeln (aus Benzol). F: 165—166°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich schwer in siedendem Benzol. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumbichromat in Eisessig Desoxybenzoin.

3'-Nitro-α-oxy-dibenzyl-α-carbonsäure, Phenyl-[3-nitro-benzyl]-glykolsäure $C_{15}H_{13}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Phenyl-[3-nitro-benzyl]-glyoxal mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BODFORSS, *B.* **49**, 2812). — Krystalle (aus Methanol). F: 166—167°. Leicht löslich in Methanol.

2. ***4'-Oxy-dibenzyl-carbonsäure-(4)*** $C_{15}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

α.α'-Dichlor-2-nitro-4'-methoxy-4-cyan-dibenzyl, 2-Nitro-4'-methoxy-4-cyan-stilbendichlorid $C_{16}H_{12}O_3N_2Cl_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$. *B.* Aus der orangefarbigen Modifikation des 2-Nitro-4'-methoxy-4-cyan-stilbens (S. 163) und Chlor in Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbad (PFEIFFER, *A.* **411**, 144). — Gelbliche Krystalle (aus Benzol). F: 128—129°. Leicht löslich in heißem Eisessig und Benzol, schwer in Äther und in heißem Alkohol. — Färbt sich im Tageslicht allmählich braunrot. Geht in Pyridinlösung im Licht in 2-[4-Methoxy-phenyl]-6-cyan-isatogen (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3371) über.

CO / NC· / N / $C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ / O

3'.5'.α.α'-Tetrabrom-2-nitro-4'-methoxy-4-cyan-dibenzyl, 3'.5'-Dibrom-2-nitro-4'-methoxy-4-cyan-stilbendibromid $C_{16}H_{10}O_3N_2Br_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Bromdampf auf die beiden Modifikationen des 2-Nitro-4'-methoxy-4-cyan-stilbens (PFEIFFER, *B.* **48**, 1798). — Blättchen (aus Eisessig). F: 210—211°.

3. ***β-Phenyl-β-[2-oxy-phenyl]-propionsäure, β-[2-Oxy-phenyl]-hydrozimtsäure*** $C_{15}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (4-Phenyl-3.4-dihydro-cumarin, Syst. No. 2467) entsteht: aus Zimtsäure und Phenol in Eisessig-Schwefelsäure auf dem Wasserbad (LIEBERMANN, HARTMANN, *B.* **24**, 2586), neben β-Phenyl-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure aus cis-Zimtsäure und Phenol in Eisessig-Schwefelsäure in der Kälte (L., HART., *B.* **24**, 2582), neben anderen Verbindungen aus β-Brom-β-phenyl-propionsäure und Phenol in Benzol bei 85—90° (BOGERT, MARCUS, *Am. Soc.* **41**, 102).

4. ***β-Phenyl-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure, β-[4-Oxy-phenyl]-hydrozimtsäure*** $C_{15}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 348)*. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Phenol auf β-Brom-hydrozimtsäure in Benzol bei 85—90° (BOGERT, MARCUS, *Am. Soc.* **41**, 101). — Nadeln (aus Toluol). F: 151,5—152,5° (korr.).

S. 348, Z. 11 v. o. statt „100 ccm" lies „10 ccm".

5. *β-Oxy-β.β-diphenyl-äthan-α-carbonsäure, β-Oxy-β.β-diphenyl-propionsäure, β.β-Diphenyl-hydracrylsäure, β-Oxy-β-phenyl-hydrozimtsäure* $C_{15}H_{14}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 348)*. *B.* Durch Oxydation von Allyldiphenylcarbinol mit $4^0/_0$iger $KMnO_4$-Lösung (TARASSOW, Ж. 41, 1312; *C.* 1910 I, 739). — Liefert bei der Einw. von Phosphorpentoxyd in Chloroform auf dem Wasserbad Bis-[α.α-diphenyl-β-carboxy-äthyl]-äther (s. u.) (DE FAZI, *R. A. L.* [5] 24 I, 731; *G.* 45 II, 2). Gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat β-Phenyl-zimtsäure (RUPE, BUSOLT, *B.* 40, 4539; DE F.; vgl. indessen R., *A.* 395, 142) und deren Anhydrid (DE F.). Durch Einw. von rauchender Schwefelsäure in der Kälte entstehen zwei stereoisomere Diphenyltruxone (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 459) (STOERMER, FOERSTER, *B.* 52, 1265). — $AgC_{15}H_{13}O_3$ (T.).

Bis-[α.α-diphenyl-β-carboxy-äthyl]-äther, Dibenzhydryläther-α.α'-diessigsäure $C_{30}H_{26}O_5 = [(C_6H_5)_2C(CH_2\cdot CO_2H)]_2O$. *B.* Durch Erwärmen von β-Oxy-β.β-diphenyl-propionsäure mit Phosphorpentoxyd in Chloroform auf dem Wasserbad (DE FAZI, *R. A. L.* [5] 24 I, 731; *G.* 45 II, 2). — Nadeln (aus Wasser). F: 156—158°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und wird beim Erwärmen rot. — $Ag_2C_{30}H_{24}O_5$.

β-Oxy-β.β-diphenyl-propionsäureäthylester $C_{17}H_{18}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 348)*. Gibt beim Erwärmen mit Phosphorpentoxyd in Chloroform Bis-[α.α-diphenyl-β-carbäthoxy-äthyl]-äther (DE FAZI, *R. A. L.* [5] 24 I, 732; *G.* 45 II, 4). Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur zwei stereoisomere Diphenyltruxone (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 459) und geringe Mengen 1-Phenyl-inden-(1)-on-(3) (DE F., *G.* 49 II, 259). Gibt beim Erwärmen mit $85^0/_0$iger Ameisensäure auf 145—150° und nachfolgenden Verseifen mit Natronlauge β-Phenyl-zimtsäure (RUPE, *A.* 395, 142).

Bis-[α.α-diphenyl-β-carbäthoxy-äthyl]-äther, Dibenzhydryläther-α.α'-diessigsäurediäthylester $C_{34}H_{34}O_5 = [(C_6H_5)_2C(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)]_2O$. *B.* Aus β-Oxy-β.β-diphenyl-propionsäureäthylester durch Einw. von Phosphorpentoxyd in siedendem Chloroform (DE FAZI, *R. A. L.* [5] 24 I, 732; *G.* 45 II, 4). — Öl. Kp_{30}: 210—215°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine grüne Färbung.

6. *2-[α-Oxy-α-phenyl-äthyl]-benzoesäure* $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (α-Methyl-α-phenyl-phthalid, Syst. No. 2467) entsteht bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf 2-Benzoyl-benzoesäure (OSTERSETZER, *M.* 34, 796).

7. *2-Oxy-4-methyl-diphenylmethan-α-carbonsäure, Phenyl-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-essigsäure, 2-Oxy-4-methyl-diphenylessigsäure* $C_{15}H_{14}O_3 = CH_3\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$ *(S. 349)*. Zur Konstitution vgl. STOERMER, *B.* 44, 1860.

S. 349, Z. 2 der Fußnote 1, statt „B. 44, 1620" lies „B. 44, 1860".

8. *α-Oxy-4-methyl-diphenylmethan-α-carbonsäure, α-Oxy-4-methyl-diphenylessigsäure, Phenyl-p-tolyl-glykolsäure, 4-Methyl-benzilsäure* $C_{15}H_{14}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Methyl-benzil durch Einw. von konz. Kalilauge bei 150—160° (WEISS, *M.* 40, 397). — Krystalle (aus Eisessig). F: 131—133°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine blutrote Färbung.

9. *4-Oxy-5-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(3), 2-Oxy-3-methyl-5-benzyl-benzoesäure* $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$.

2'-Chlor-4-oxy-5-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(3) (?), 2-Oxy-3-methyl-5-[2-chlor-benzyl]-benzoesäure (?) $C_{15}H_{13}O_3Cl = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus o-Chlor-benzylalkohol und o-Kresotinsäure (BAYER & Co., D. R. P. 234026; *C.* 1911 I, 1470; *Frdl.* 10, 225). — Dient als Zwischenprodukt zur Darstellung nachchromierbarer Triarylmethanfarbstoffe.

4. Oxy-carbonsäuren $C_{16}H_{16}O_3$.

1. *α-Oxy-α.α-diphenyl-propan-β-carbonsäure, β-Oxy-β.β-diphenyl-isobuttersäure, α-Methyl-β.β-diphenyl-hydracrylsäure, β-Oxy-α-methyl-β-phenyl-hydrozimtsäure* $C_{16}H_{16}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Man setzt Benzophenon mit α-Brom-propionsäuremethylester in Gegenwart von Magnesium in Benzol (BERBERIANU, *C.* 1915 II, 399) oder mit α-Brom-propionsäureäthylester in Gegenwart von Zink in Benzol oder Benzol + Toluol um (RUPE, STEIGER, FIEDLER, *B.* 47, 66; DE FAZI, *R. A. L.* [5] 24 II, 345; *G.* 46 I, 257) und verseift die erhaltenen Ester mit kalter alkoholischer Kalilauge (B.) oder mit konz. Salzsäure bei 150° (R., ST., F.). — Blättchen (aus Äther), Nadeln

(aus verd. Alkohol). F: 184° (B.), 182° (R., St., F.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser (R., St., F.).

Methylester $C_{17}H_{18}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 128—129° (Berberianu, *C.* 1915 II, 399). Leicht löslich in heißem Benzol und heißem Alkohol, löslich in kaltem Petroläther, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

Äthylester $C_{18}H_{20}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei der Säure. — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 101—102° (Rupe, Steiger, Fiedler, *B.* 47, 66; de Fazi, *R. A. L.* [5] 24 II, 345; *G.* 46 I, 257). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser (R., St., F.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbe Färbung, die sehr rasch über Gelbrot und Rot in Grün übergeht; bei 1-tägigem Aufbewahren der Lösung erhält man 2-Methyl-1-phenyl-inden-(1)-on-(3) (de F., *R. A. L.* [5] 24 II, 345; *G.* 46 I, 257). Liefert bei der Einw. von P_2O_5 in siedendem Benzol α-Methyl-β-phenyl-zimtsäureäthylester (de F., *R. A. L.* [5] 25 I, 97; *G.* 46 I, 277). Gibt beim Kochen mit Essigsäure und verd. Schwefelsäure α-Methyl-β-phenyl-zimtsäure (R., St., F.).

2. ***β-Oxy-β-phenyl-β-p-tolyl-propionsäure, β-Phenyl-β-p-tolyl-hydracrylsäure*** $C_{16}H_{16}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Allyl-phenyl-p-tolyl-carbinol mit 4%iger $KMnO_4$-Lösung (Kusjmin, Ж. 41, 1317; *C.* 1910 I, 739). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 181°. — $KC_{16}H_{15}O_3$ (bei 115°). Krystalle. — $Cu(C_{16}H_{15}O_3)_2$. Blau, amorph. Schwer löslich in Wasser, löslich in Äther mit blauer Farbe. — $AgC_{16}H_{15}O_3$. Amorph.

5. Oxy-carbonsäuren $C_{17}H_{18}O_3$.

1. ***δ-Oxy-β.δ-diphenyl-butan-α-carbonsäure, δ-Oxy-β.δ-diphenyl-n-valeriansäure*** $C_{17}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben wenig δ-Oxy-β.δ-diphenyl-butan-α.α-dicarbonsäure bei der Reduktion von [α-Phenyl-β-benzoyl-äthyl]-malonsäure mit Natriumamalgam in wäßr. Lösung (Davis, *Am. Soc.* 41, 1136). — Nadeln (aus Benzol) oder Schuppen (aus Alkohol); die Krystalle enthalten ½ Mol H_2O. F: 154—154,5° (Zers.). Schwer löslich in heißem Wasser. — Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure β.δ-Diphenyl-γ-butylen-α-carbonsäure; bei einem Versuch wurde außerdem eine Verbindung $C_{34}H_{32}O_4$ (Nadeln aus Benzol; F: 92—94°) erhalten, die bei längerer Einw. von Alkalien δ-Oxy-β.δ-diphenyl-n-valeriansäure lieferte.

2. ***δ-Oxy-γ.δ-diphenyl-butan-α-carbonsäure, δ-Oxy-γ.δ-diphenyl-n-valeriansäure*** $C_{17}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von γ-Phenyl-γ-benzoyl-buttersäure mit Natriumamalgam (Meerwein, *J. pr.* [2] 97, 262). Wurde nur als Lacton (Syst. No. 2467) isoliert.

3. ***δ-Oxy-β.γ-diphenyl-butan-α-carbonsäure, δ-Oxy-β.γ-diphenyl-n-valeriansäure*** $C_{17}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2467) entsteht aus Zimtaldehyd und Phenylacetaldehyd in Natriummethylat-Lösung; man läßt erst bei gewöhnlicher Temperatur stehen und erwärmt dann auf dem Wasserbad (Meerwein, *J. pr.* [2] 97, 265).

4. ***α-Oxy-α.α-diphenyl-butan-β-carbonsäure, β-Oxy-α-äthyl-β.β-diphenyl-propionsäure, α-Äthyl-β.β-diphenyl-hydracrylsäure*** $C_{17}H_{18}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters (s. u.) mit methylalkoholischer Kalilauge (de Fazi, *R. A. L.* [5] 25 I, 94; *G.* 46 I, 273). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 179—180°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Essigester. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

Äthylester $C_{19}H_{22}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzophenon und α-Brom-buttersäureäthylester in Gegenwart von Zink in Benzol (de Fazi, *G.* 45 II, 147; 46 I, 272; *R. A. L.* [5] 24 II, 154). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 107—108°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwerer in Petroläther. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die beim Erwärmen in Rot übergeht; bei mehrstündiger Einw. von konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur erhält man 2-Äthyl-1-phenyl-inden-(1)-on-(3) (de F., *G.* 45 II, 148; *R. A. L.* [5] 24 II, 154). Liefert bei der Einw. von Phosphorpentoxyd in siedendem Benzol α-Äthyl-β-phenyl-zimtsäureäthylester (de F., *R. A. L.* [5] 25 I, 94; *G.* 46 I, 274).

Für einen durch Umsetzung von Benzophenon mit α-Brom-buttersäureäthylester in Gegenwart von Magnesium in Benzol erhaltenen Äthylester gibt Berberianu (*C.* 1915 II, 399) den Schmelzpunkt 186—187° an.

5. *α-Oxy-β-methyl-α.α-diphenyl-propan-β-carbonsäure, β-Oxy-α.α-dimethyl-β.β-diphenyl-propionsäure, β-Oxy-β.β-diphenyl-pivalinsäure* $C_{17}H_{18}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{19}H_{22}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 352)*. *B.* Aus Benzophenon und α-Brom-isobuttersäureäthylester in Gegenwart von Magnesium in Benzol (BERBERIANU, *C.* **1915** II, 399). — Kp_{12}: 162—164°.

6. *Oxycarbonsäure* $C_{17}H_{18}O_3 = C_{16}H_{16}(OH) \cdot CO_2H$. Ist vielleicht als γ-Oxy-β-methyl-γ.γ-diphenyl-buttersäure anzusehen (DE FAZI, *R. A. L.* [5] **24** I, 945; *G.* **45** II, 9). — *B.* Neben anderen Produkten bei monatelanger Einw. von Sonnenlicht auf ein Gemisch von Benzophenon und Buttersäure (DE F., *R. A. L.* [5] **24** I, 943; *G.* **45** II, 7). — Gelbliche Krystalle. Färbt sich von 75° an orangegelb und schmilzt bei 125—130° zu einer roten Flüssigkeit. Löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — $AgC_{17}H_{17}O_3$. Gelbbraune Flocken.

6. Oxy-carbonsäuren $C_{18}H_{20}O_3$.

1. *δ-Oxy-β-methyl-γ.δ-diphenyl-butan-α-carbonsäure, δ-Oxy-β-methyl-γ.δ-diphenyl-n-valeriansäure* $C_{18}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Über stereoisomere Lactone dieser Säure vgl. Syst. No. 2467.

2. *γ-Oxy-β.β-dimethyl-γ.γ-diphenyl-propan-α-carbonsäure, γ-Oxy-β.β-dimethyl-γ.γ-diphenyl-buttersäure* $C_{18}H_{20}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Vgl. das zugehörige Lacton, Syst. No. 2467.

3. *α-Oxy-γ-methyl-α.α-diphenyl-butan-β-carbonsäure, β-Oxy-α-isopropyl-β-phenyl-hydrozimtsäure* $C_{18}H_{20}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$.

Äthylester $C_{20}H_{24}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzophenon und α-Brom-isovaleriansäureäthylester in Gegenwart von Magnesium in Benzol (BERBERIANU, *C.* **1915** II, 399). — F: 125—126°.

7. ε-Oxy-γ-äthyl-δ.ε-diphenyl-pentan-β-carbonsäure, δ-Oxy-α-methyl-β-äthyl-γ.δ-diphenyl-n-valeriansäure $C_{20}H_{24}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

B. Durch Spaltung des bei 152° schmelzenden Lactons (Syst. No. 2467), das man aus Desoxybenzoin und α-Methyl-β-äthyl-acrolein in Natriummethylat-Lösung bei 30—40° erhält, mit alkoh. Natronlauge (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **97**, 248). — Nadeln (aus Alkohol). F: 136—137° (Zers.).

i) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_3$.

1. 9-Oxy-fluoren-carbonsäure-(9), α-Oxy-diphenylenessigsäure, Diphenylenglykolsäure $C_{14}H_{10}O_3 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! C \!<\! \begin{matrix} OH \\ CO_2H \end{matrix}$

(S. 354). *B.* Die Natriumverbindung entsteht bei Einw. von feuchter Luft auf eine Lösung von Fluoren-carbonsäure-(9)-äthylester und Natriumäthylat in Alkohol + Äther (WISLICENUS, MOCKER, *B.* **46**, 2777). — Zur *Darst.* aus Phenanthrenchinon durch Einw. von Natronlauge vgl. KLINGER, *A.* **389**, 238; ZALESKA-MAZURKIEWICZ, BISTRZYCKI, *B.* **45**, 1439 Anm. 2. — Schmilzt wasserfrei bei 167° (W., M.), 166—167° (KL.). Eine bei 25° gesättigte wäßrige Lösung ist 0,01082 n (KNOX, RICHARDS, *Soc.* **115**, 515). Löslichkeit in Salzsäure verschiedener Konzentration bei 25°: KN., R. Sehr wenig löslich in kaltem Benzol (KL.). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: BÖESEKEN, *R.* **35**, 223; BÖ., KALSHOVEN, *R.* **37**, 141. Die elektrische Leitfähigkeit wird durch Zusatz von Borsäure erhöht (BÖ.; BÖ., K.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,2 \times 10^{-3}$ (BÖ.; BÖ., K.). — Diphenylenglykolsäure reduziert Manganioxydhydrat unter Braunfärbung (BÖ., VERKADE, *C.* **1917** I, 850). Gibt mit Thionylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur Diphenylen-chloressigsäure (STOLLÉ, *B.* **43**, 2471 Anm. 3). Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid ohne Lösungsmittel in der Kälte erhält man Diphenylen-chloressigsäurechlorid, beim Erwärmen mit Phosphorpentabromid entsteht Diphenylen-bromessigsäurebromid (KL., *A.* **389**, 242, 249). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische oder äthylalkoholische Lösung erhält man je nach den Reaktionsbedingungen Ester der Diphenylenglykolsäure oder Ester der 9-Chlor-fluoren-carbonsäure-(9) (KL., *A.* **389**, 241). Diphenylenglykolsäure gibt mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid 9-Phenyl-fluoren-carbonsäure-(9) und 9-Phenyl-fluoren (VORLÄNDER, PRITZSCHE, *B.* **46**, 1795). Liefert beim Kochen mit Phenol in Benzol bei Gegenwart von $SnCl_4$ 9-[4-Oxy-phenyl]-fluoren-carbonsäure-(9) und das Lacton der 9-[2-Oxy-phenyl]-

fluoren-carbonsäure-(9); reagiert analog mit o-Kresol und m-Kresol; mit p-Kresol erhält man das Lacton der 9-[6-Oxy-3-methyl-phenyl]-fluoren-carbonsäure-(9) (BISTRZYCKI, v. WEBER, *B.* **43**, 2496). — Gibt mit konz. Schwefelsäure bei 70° eine indigoblaue, oberhalb 200° eine trübe rotviolette Färbung (WISLICENUS, MOCKER, *B.* **46**, 2778). — $NaC_{14}H_9O_3$. Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Wasser; zersetzt sich langsam beim Aufbewahren an der Luft (KL., *A.* **389**, 240; W., M., *B.* **46**, 2777). — $KC_{14}H_9O_3$. Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Wasser; zersetzt sich langsam beim Aufbewahren an der Luft (KL.). — $Ba(C_{14}H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser (KL.).

9-Methoxy-fluoren-carbonsäure-(9) $C_{15}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{13}H_8 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Methylesters oder Äthylesters (KLINGER, *A.* **390**, 373). — Nadeln (aus Alkohol). F: 181° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in heißem Wasser.

9-Äthoxy-fluoren-carbonsäure-(9) $C_{16}H_{14}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{13}H_8 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Methylesters (KLINGER, *A.* **390**, 375). — Krystalle. F: 169°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in heißem Wasser.

9-Methoxy-fluoren-carbonsäure-(9)-methylester $C_{16}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{13}H_8 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Diphenylen-chloressigsäuremethylester beim Erhitzen mit Methanol und Silbernitrat (KLINGER, *A.* **390**, 374). — F: 124°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

9-Äthoxy-fluoren-carbonsäure-(9)-methylester $C_{17}H_{16}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{13}H_8 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Diphenylen-bromessigsäuremethylester oder Diphenylen-chloressigsäuremethylester beim Kochen mit Alkohol und Silbernitrat (KLINGER, *A.* **389**, 250; **390**, 375). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 77—78°.

9-Oxy-fluoren-carbonsäure-(9)-äthylester $C_{16}H_{14}O_3 = HO \cdot C_{13}H_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (*S. 354*). *B.* Die Kaliumverbindung entsteht aus der Kaliumverbindung des Diphenylenessigsäureäthylesters durch Einw. von trockner Luft (WISLICENUS, MOCKER, *B.* **46**, 2777). — $KC_{16}H_{13}O_3 + C_2H_5 \cdot OH$.

9-Methoxy-fluoren-carbonsäure-(9)-äthylester $C_{17}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{13}H_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diphenylen-chloressigsäureäthylester durch Kochen mit Methanol und Silbernitrat (KLINGER, *A.* **390**, 374). — Nadeln. F: 72°.

N-[α-Chlor-β-nitroso-β.β-diphenylen-äthyliden]-N'-[α-chlor-β-oxy-β.β-diphenylen-äthyliden]-hydrazin $C_{28}H_{17}O_2N_3Cl_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}\!\!>\!C(NO) \cdot CCl:N \cdot N:CCl \cdot C(OH)\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}$. *B.* Aus Bis-[α-chlor-β.β-diphenylen-vinyl]-diimid (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 274) durch Kochen mit Eisessig und Isoamylnitrit in Benzol (STOLLÉ, MÜNZEL, WOLF, *B.* **46**, 2346). — Nadeln (aus Benzol in Gegenwart von etwas Eisessig und Isoamylnitrit). F: ca. 145° (Zers.). Löslich in Benzol, Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser. — Spaltet beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Toluol oder Xylol salpetrige Säure ab unter Rückbildung des Ausgangsmaterials.

4.5-Dinitro-9-oxy-fluoren-carbonsäure-(9) $C_{14}H_8O_7N_2 = HO \cdot C_{13}H_6(NO_2)_2 \cdot CO_2H$ (*S. 356*). Nachdem das Ausgangsmaterial als 2.5-Dinitro-phenanthrenchinon erkannt ist (vgl. Ergw. Bd. VII/VIII, S. 420), muß diese Verbindung als 2.5-Dinitro-9-oxy-fluoren-carbonsäure-(9) formuliert werden.

2. Oxy-carbonsäuren $C_{15}H_{12}O_3$.

1. ***4-Oxy-stilben-α-carbonsäure, β-Phenyl-α-[4-oxy-phenyl]-acrylsäure, α-[4-Oxy-phenyl]-zimtsäure*** $C_{15}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$.

4-Methoxy-stilben-α-carbonsäure, β-Phenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-acrylsäure, α-[4-Methoxy-phenyl]-zimtsäure $C_{16}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von α-Oxy-β-phenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-propionsäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (JÖRLANDER, *B.* **50**, 413). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 132—133°. Sehr leicht löslich außer in Ligroin. — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Benzaldehyd. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe.

2. ***2'-Oxy-stilben-α-carbonsäure, α-Phenyl-β-[2-oxy-phenyl]-acrylsäure, 2-Oxy-α-phenyl-zimtsäure*** $C_{15}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

4-Nitro-2'-methoxy-stilben-α-carbonsäurenitril, 2-Methoxy-α-[4-nitro-phenyl]-zimtsäurenitril, 4-Nitro-2'-methoxy-α-cyan-stilben $C_{16}H_{12}O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CN$. *B.* Durch Kondensation von 4-Nitro-benzylcyanid mit Salicylaldehydmethyläther in Gegenwart von Natronlauge in Alkohol (KAUFFMANN, *B.* **50**, 1621). — Fluorescierende citronengelbe Nädelchen (aus Eisessig). F: 190°. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure + Eisessig 2-Methoxy-α-[4-amino-phenyl]-zimtsäurenitril.

3. ***3'-Oxy-stilben-α-carbonsäure, α-Phenyl-β-[3-oxy-phenyl]-acrylsäure, 3-Oxy-α-phenyl-zimtsäure*** $C_{15}H_{12}O_3$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2H$ *(S. 357)*. *B.* Aus α-Phenyl-β-[3-amino-phenyl]-acrylsäure durch Diazotieren und Verkochen (F. MAYER, BALLE, *A.* **403**, 203). — F: 172—173°.

4. ***4'-Oxy-stilben-α-carbonsäure, α-Phenyl-β-[4-oxy-phenyl]-acrylsäure, 4-Oxy-α-phenyl-zimtsäure*** $C_{15}H_{12}O_3$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

Hochschmelzende 4'-Methoxy-stilben-α-carbonsäure, hochschmelzende 4-Methoxy-α-phenyl-zimtsäure $C_{16}H_{14}O_3$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2H$ *(S. 358)*. *B.* Aus Anisaldehyd und Phenylessigsäure bei 3-stdg. Erhitzen auf 150° in Gegenwart von Piperidin (HEWITT, LEWCOCK, POPE, *Soc.* **101**, 606; vgl. STOERMER, PRIGGE, *A.* **409**, 30). Durch Verseifen des Nitrils (s. u.) mit siedender isoamylalkoholischer Natronlauge (BODROUX, *C. r.* **153**, 351; *Bl.* [4] **11**, 337). — F: 189° (ST., PR.). Benzol löst bei 15° 0,2% (ST., PR.). — Das Natriumsalz lagert sich in wäßr. Lösung bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht in das Salz der niedrigschmelzenden Form (s. u.) um; daneben entsteht etwas festes 4-Methoxy-stilben (ST., PR.). Beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck oder beim Erhitzen mit Piperidin entsteht festes 4-Methoxy-stilben (H., L., P.; ST., PR.).

Niedrigschmelzende 4'-Methoxy-stilben-α-carbonsäure, niedrigschmelzende 4-Methoxy-α-phenyl-zimtsäure $C_{16}H_{14}O_3$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus dem Natriumsalz der hochschmelzenden 4'-Methoxy-stilben-α-carbonsäure durch Belichtung mit ultraviolettem Licht in wäßr. Lösung (STOERMER, PRIGGE, *A.* **409**, 31). — Krystalle (aus Benzol). F: 123°. Benzol löst bei 15° 1,9%. — Lagert sich in Benzol bei Gegenwart von Jod durch 24-stdg. Bestrahlung mit ultraviolettem Licht zu 4,5% in die hochschmelzende Form um. — Das Anilinsalz $C_{16}H_{14}O_3 + C_6H_7N$ schmilzt bei 116°.

Amid der hochschmelzenden 4'-Methoxy-stilben-α-carbonsäure $C_{16}H_{15}O_2N$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 131,5—132,5° (STOERMER, PRIGGE, *A.* **409**, 30).

Amid der niedrigschmelzenden 4'-Methoxy-stilben-α-carbonsäure $C_{16}H_{15}O_2N$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Chloroform und Petroläther). F: 168° bis 169° (STOERMER, PRIGGE, *A.* **409**, 32).

Nitril der hochschmelzenden 4'-Methoxy-stilben-α-carbonsäure $C_{16}H_{13}ON$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CN$ *(S. 359)*. Nadeln (aus Alkohol). F: 93° (BODROUX, *C. r.* **153**, 350; *Bl.* [4] **11**, 337).

4-Nitro-4'-methoxy-stilben-α-carbonsäure, 4-Methoxy-α-[4-nitro-phenyl]-zimtsäure $C_{16}H_{13}O_5N$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-nitro-phenyl-essigsaurem Natrium durch Erhitzen mit Anisaldehyd in Gegenwart von Acetanhydrid (HEWITT, LEWCOCK, POPE, *Soc.* **101**, 608). — Orangefarbenes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 231° (unkorr.). — Zerfällt bei der Destillation unter vermindertem Druck in 4'-Nitro-4-methoxy-stilben und CO_2.

4-Nitro-4'-acetoxy-stilben-α-carbonsäure, 4-Acetoxy-α-[4-nitro-phenyl]-zimtsäure $C_{17}H_{13}O_6N$ = $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-nitro-phenyl-essigsaurem Natrium durch Kochen mit 4-Oxy-benzaldehyd und Acetanhydrid (HEWITT, LEWCOCK, POPE, *Soc.* **101**, 607). — Gelbliches Krystallpulver (aus Tetrachlorkohlenstoff + Eisessig). F: 205° (unkorr.). — Gibt beim Kochen mit Alkohol und konz. Salzsäure oder beim Erhitzen mit Piperidin 4'-Nitro-4-oxy-stilben.

5. ***α'-Oxy-stilben-α-carbonsäure, β-Oxy-α.β-diphenyl-acrylsäure, β-Oxy-α-phenyl-zimtsäure*** $C_{15}H_{12}O_3$ = $C_6H_5\cdot C(OH):C(C_6H_5)\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit Phenyl-benzoyl-essigsäure, Syst. No. 1299.

α'-Benzoyloxy-stilben-α-carbonsäurenitril, β-Benzoyloxy-α-phenyl-zimtsäure-nitril, α'-Benzoyloxy-α-cyan-stilben $C_{22}H_{15}O_2N$ = $C_6H_5\cdot C(O\cdot CO\cdot C_6H_5):C(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Phenyl-benzoyl-essigsäurenitrils und Benzoylchlorid (BODROUX, *Bl.* [4] **9**, 652). — Nadeln (aus Ligroin), Nadeln und Blättchen (aus Benzol). F: 124—125°.

6. ***2'-Oxy-stilben-carbonsäure-(2), 2-[2-Oxy-styryl]-benzoesäure*** $C_{15}H_{12}O_3$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

4-Nitro-2'-methoxy-stilben-carbonsäure-(2)-nitril, 5-Nitro-2-[2-methoxy-styryl]-benzonitril, 4-Nitro-2'-methoxy-2-cyan-stilben $C_{16}H_{12}O_3N_2$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen von 5-Nitro-2-methyl-benzonitril mit Salicylaldehydmethyläther in Gegenwart von Piperidin auf 150° (PFEIFFER, *B.* **49**, 2433). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 146—148°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in Eisessig. — Wird durch siedende Kalilauge schwer verseift.

7. *4'-Oxy-stilben-carbonsäure-(2), 2-[4-Oxy-styryl]-benzoesäure* $C_{15}H_{12}O_3$ = HO·C_6H_4·CH:CH·C_6H_4·CO_2H.

4-Nitro-4'-methoxy-stilben-carbonsäure-(2), 5-Nitro-2-[4-methoxy-styryl]-benzoesäure $C_{16}H_{13}O_5N$ = CH_3·O·C_6H_4·CH:CH·$C_6H_3(NO_2)$·CO_2H. *B.* Aus 4-Nitro-4'-methoxy-stilben-carbonsäure-(2)-nitril durch wiederholte Verseifung mit siedender Kalilauge (PFEIFFER, *B.* **49**, 2437). — Gelbe Nadeln mit 1 H_2O (aus Essigsäure). F: 215°. Leicht löslich in Eisessig und heißem Alkohol, schwer in Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin. — Gibt ein gelbes Pyridinsalz der Zusammensetzung $C_{16}H_{13}O_5N + C_5H_5N$ und ein orangefarbenes Pyridinsalz der Zusammensetzung $2C_{16}H_{13}O_5N + 3C_5H_5N$. — Kaliumsalz. Gelbe Blättchen. — Bariumsalz. Goldgelbe Nadeln.

4-Nitro-4'-methoxy-stilben-carbonsäure-(2)-amid, 5-Nitro-2-[4-methoxy-styryl]-benzamid $C_{16}H_{14}O_4N_2$ = CH_3·O·C_6H_4·CH:CH·$C_6H_3(NO_2)$·CO·NH_2. *B.* Durch Erhitzen von 5-Nitro-2-methyl-benzamid mit Anisaldehyd in Gegenwart von Piperidin auf 160° (PFEIFFER, *B.* **49**, 2439). — Gelbes Krystallpulver (aus Xylol). F: 255°.

4-Nitro-4'-oxy-stilben-carbonsäure-(2)-nitril, 5-Nitro-2-[4-oxy-styryl]-benzonitril, 4-Nitro-4'-oxy-2-cyan-stilben $C_{15}H_{10}O_3N_2$ = HO·C_6H_4·CH:CH·$C_6H_3(NO_2)$·CN. *B.* Durch Erhitzen von 5-Nitro-2-methyl-benzonitril mit p-Oxy-benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin auf 165° (PFEIFFER, *B.* **49**, 2440; **51**, 562). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig); beim Versetzen der Eisessig-Lösung mit viel Wasser erhält man ein gelbes Pulver, das bei 200—210° orangerot wird und beim Umkrystallisieren aus Eisessig die orangegelben Krystalle zurückliefert. F: 226°. Leicht löslich in Eisessig und siedendem Alkohol. — Löslich in Kalilauge mit roter Farbe.

4-Nitro-4'-methoxy-stilben-carbonsäure-(2)-nitril, 5-Nitro-2-[4-methoxy-styryl]-benzonitril, 4-Nitro-4'-methoxy-2-cyan-stilben $C_{16}H_{12}O_3N_2$ = CH_3·O·C_6H_4·CH:CH·$C_6H_3(NO_2)$·CN. *B.* Durch Erhitzen von 5-Nitro-2-methyl-benzonitril mit Anisaldehyd in Gegenwart von Piperidin auf 140—150° (PFEIFFER, *B.* **48**, 1796). — Orangerote Blättchen (aus Eisessig); beim Versetzen der Eisessig-Lösung mit kaltem Wasser erhält man ein gelbes Pulver, das oberhalb 170° in die orangefarbene Form übergeht. F: 198°. Schwer löslich in Eisessig, Benzol, Alkohol und Äther, etwas leichter in Aceton.

4-Nitro-4'-acetoxy-stilben-carbonsäure-(2)-nitril, 5-Nitro-2-[4-acetoxy-styryl]-benzonitril, 4-Nitro-4'-acetoxy-2-cyan-stilben $C_{17}H_{12}O_4N_2$ = CH_3·CO·O·C_6H_4·CH:CH·$C_6H_3(NO_2)$·CN. *B.* Aus 4-Nitro-4'-oxy-stilben-carbonsäure-(2)-nitril durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (PFEIFFER, *B.* **49**, 2440; **51**, 562). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 176°.

4-Nitro-4'-benzoyloxy-stilben-carbonsäure-(2)-nitril, 5-Nitro-2-[4-benzoyloxy-styryl]-benzonitril, 4-Nitro-4'-benzoyloxy-2-cyan-stilben $C_{22}H_{14}O_4N_2$ = C_6H_5·CO·O·C_6H_4·CH:CH·$C_6H_3(NO_2)$·CN. *B.* Aus 4-Nitro-4'-oxy-stilben-carbonsäure-(2)-nitril durch Erwärmen mit Benzoylchlorid (PFEIFFER, *B.* **51**, 562). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 178°. Löslich in Alkohol und Eisessig.

8. *4'-Oxy-stilben-carbonsäure-(3), 3-[4-Oxy-styryl]-benzoesäure* $C_{15}H_{12}O_3$ = HO·C_6H_4·CH:CH·C_6H_4·CO_2H.

4-Nitro-4'-methoxy-stilben-carbonsäure-(3)-nitril, 6-Nitro-3-[4-methoxy-styryl]-benzonitril, 4-Nitro-4'-methoxy-3-cyan-stilben $C_{16}H_{12}O_3N_2$ = CH_3·O·C_6H_4·CH:CH·$C_6H_3(NO_2)$·CN. *B.* Durch Erhitzen von 6-Nitro-3-methyl-benzonitril mit Anisaldehyd in Gegenwart von Piperidin auf 145° (PFEIFFER, *B.* **51**, 561). — Braunorange Blättchen (aus Eisessig). F: 161°. Leicht löslich in siedendem Eisessig und Alkohol, schwerer in Benzol und Ligroin.

9. *2'-Oxy-stilben-carbonsäure-(4), 4-[2-Oxy-styryl]-benzoesäure* $C_{15}H_{12}O_3$ = HO·C_6H_4·CH:CH·C_6H_4·CO_2H.

2-Nitro-2'-methoxy-stilben-carbonsäure-(4), 3-Nitro-4-[2-methoxy-styryl]-benzoesäure $C_{16}H_{13}O_5N$ = CH_3·O·C_6H_4·CH:CH·$C_6H_3(NO_2)$·CO_2H. *B.* Durch Verseifen von 2-Nitro-2'-methoxy-stilben-carbonsäure-(4)-nitril mit siedender wäßrig-alkoholischer Natronlauge (PFEIFFER, *B.* **49**, 2432). — Grünstichig gelbe Krystalle (aus Propionsäure oder Trichloressigsäure). F: 230°. Löslich in Alkohol und Benzol. — $C_{16}H_{13}O_5N + CH_3·CO_2H$. Goldgelbe Nadeln. — $C_{16}H_{13}O_5N + CHCl_2·CO_2H$. Goldgelbe Blättchen. — $KC_{16}H_{12}O_5N$. Gelbliche Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Gibt beim Erhitzen das Krystallwasser ab und wird dabei orangegelb. Das wasserfreie Salz nimmt an der Luft wieder Wasser auf. — Das Pyridinsalz bildet gelbe Nadeln.

2-Nitro-2'-methoxy-stilben-carbonsäure-(4)-äthylester, 3-Nitro-4-[2-methoxy-styryl]-benzoesäureäthylester $C_{18}H_{17}O_5N$ = CH_3·O·C_6H_4·CH:CH·$C_6H_3(NO_2)$·CO_2·C_2H_5. *B.* Durch Einleiten von HCl in eine Aufschlämmung von 2-Nitro-2'methoxy-stilben-carbon-

säure-(4)-nitril in Alkohol (PFEIFFER, B. 48, 1803). — Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 101°. Löslich in Benzol und Eisessig.

2-Nitro-2′-methoxy-stilben-carbonsäure-(4)-nitril, 3-Nitro-4-[2-methoxy-styryl]-benzonitril, 2-Nitro-2′-methoxy-4-cyan-stilben $C_{16}H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Nitro-4-methyl-benzonitril mit Salicylaldehydmethyläther in Gegenwart von Piperidin auf 100° (PFEIFFER, B. 48, 1803). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 183°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol. — Beim Einleiten von HCl in die alkoh. Aufschlämmung erhält man 2-Nitro-2′-methoxy-stilben-carbonsäure-(4)-äthylester.

10. *3′-Oxy-stilben-carbonsäure-(4), 4-[3-Oxy-styryl]-benzoesäure* $C_{15}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

2-Nitro-3′-methoxy-stilben-carbonsäure-(4), 3-Nitro-4-[3-methoxy-styryl]-benzoesäure $C_{16}H_{13}O_5N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Nitro-3′-methoxy-stilben-carbonsäure-(4)-nitril mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (PFEIFFER, B. 49, 2434). — Grünstichig gelbe Nadeln (aus Eisessig). Wird bei 180° rein gelb und schmilzt bei 240°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, löslich in Benzol, sehr wenig löslich in Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin. — $NaC_{16}H_{12}O_5N$. Goldgelbe Nädelchen mit 2 H_2O (aus Wasser). Färbt sich beim Erhitzen orange, wird an der Luft wieder gelb. — $KC_{16}H_{12}O_5N$. Orangestichig gelbe Blättchen mit $^1/_2$ H_2O (aus Wasser).

2-Nitro-3′-methoxy-stilben-carbonsäure-(4)-nitril, 3-Nitro-4-[3-methoxy-styryl]-benzonitril, 2-Nitro-3′-methoxy-4-cyan-stilben $C_{16}H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Nitro-4-methyl-benzonitril mit 3-Methoxy-benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin auf 150° (PFEIFFER, B. 49, 2433). — Grünstichig gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 163—164°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, leichter in Benzol, ziemlich leicht in Eisessig.

11. *4′-Oxy-stilben-carbonsäure-(4), 4-[4-Oxy-styryl]-benzoesäure* $C_{15}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

2-Nitro-4′-methoxy-stilben-carbonsäure-(4), 3-Nitro-4-[4-methoxy-styryl]-benzoesäure $C_{16}H_{13}O_5N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Nitro-4′-methoxy-stilben-carbonsäure-(4)-äthylester durch Verseifen mit siedender Essigsäure und Schwefelsäure (PFEIFFER, B. 48, 1801; 49, 2435). — Existiert in zwei Formen: gelbe Nädelchen bezw. Blättchen (aus Eisessig bezw. Alkohol) oder orangefarbenes Pulver (durch vorsichtiges Erhitzen des gelben Pyridinsalzes auf 90—100° oder aus dem Diäthylaminsalz durch Einw. von Salzsäure erhalten). Die orangefarbene Form geht durch Erhitzen auf 140° oder durch Überschichten mit Alkohol in die gelbe Form über. F: 250°. Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in heißem Wasser. Die gelbe Form liefert mit 1 Mol Pyridin ein orangefarbenes Pyridinsalz, die orangefarbene Form ein gelbes Pyridinsalz; aus einer Pyridinlösung der Säure krystallisiert je nach den Bedingungen gelbes oder orangefarbenes Pyridinsalz. — $C_{16}H_{13}O_5N + (C_2H_5)_2NH$. *B.* Aus der gelben oder orangefarbenen Form der Säure und Diäthylamin (PFEIFFER, B. 49, 2437). Gelbes Krystallpulver. Bei der Einw. von Salzsäure erhält man die orangefarbene Form der Säure. — $NaC_{16}H_{12}O_5N + 2H_2O$. Gelbes Krystallpulver. — $NaC_{16}H_{12}O_5N + 5H_2O$. Gelbe Nadeln. — $NaC_{16}H_{12}O_5N + 6H_2O$. Braunorange Blättchen. Verwittert an der Luft unter Bildung des Dihydrats. — $KC_{16}H_{12}O_5N + 2H_2O$. Orangefarbene Blättchen und Nadeln (aus Wasser). Verliert über Phosphorpentoxyd 1 H_2O, bei 100° beide H_2O; das wasserfreie Salz ist orangerot.

2-Nitro-4′-methoxy-stilben-carbonsäure-(4)-methylester, 3-Nitro-4-[4-methoxy-styryl]-benzoesäuremethylester $C_{17}H_{15}O_5N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von HCl in die methylalkoholische Lösung von 2-Nitro-4′-methoxy-stilben-carbonsäure-(4)-nitril (PFEIFFER, B. 48, 1799). — Gelbe Nadeln (aus Methanol), die bei 100—105° in eine orangefarbene Modifikation übergehen. F: 117—118°.

2-Nitro-4′-methoxy-stilben-carbonsäure-(4)-äthylester, 3-Nitro-4-[4-methoxy-styryl]-benzoesäureäthylester $C_{18}H_{17}O_5N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von HCl in die alkoh. Aufschlämmung von 2-Nitro-4′-methoxy-stilben-carbonsäure-(4)-nitril (PFEIFFER, B. 48, 1800). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol), die sich beim Aufbewahren unter Alkohol zum Teil in orangefarbene Tafeln umlagern. Beide Formen schmelzen bei 103—104°. Löslich in Eisessig, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff und Pyridin.

2-Nitro-4′-oxy-stilben-carbonsäure-(4)-nitril, 3-Nitro-4-[4-oxy-styryl]-benzonitril, 2-Nitro-4′-oxy-4-cyan-stilben $C_{15}H_{10}O_3N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CN$. *B.* In sehr geringer Menge durch Erhitzen von 3-Nitro-4-methyl-benzonitril mit p-Oxybenzaldehyd in Gegenwart von Piperidin auf 160° (PFEIFFER, B. 51, 564). — Existiert in zwei Modifikationen: orangegelb (aus dem Monohydrat durch Erhitzen auf 100—120°) und orangerot

(aus der additionellen Verbindung mit Essigsäure durch Erhitzen auf 120—130°); beide Formen schmelzen bei 230—231°. — $C_{15}H_{10}O_3N_2 + H_2O$. Orangegelbe Nädelchen bezw. Blättchen (aus 50%igem Alkohol). — $C_{15}H_{10}O_3N_2 + CH_3 \cdot CO_2H$. Orangefarbene Nadeln bezw. Blättchen (aus Eisessig).

2-Nitro-4'-methoxy-stilben-carbonsäure-(4)-nitril, 3-Nitro-4-[4-methoxy-styryl]-benzonitril, 2-Nitro-4'-methoxy-4-cyan-stilben $C_{16}H_{12}O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$. *B.* Aus 3-Nitro-4-methyl-benzonitril durch Erhitzen mit Anisaldehyd bei Gegenwart von Piperidin auf 150° (PFEIFFER, *A.* **411**, 144; *B.* **48**, 1797). — Krystallisiert aus Benzol oder Eisessig je nach den Bedingungen in gelben Blättchen oder orangefarbenen Prismen. Die gelbe Form geht beim Erhitzen auf 120—125° oder beim Aufbewahren in Benzol in die orangefarbene Form über. F: 157—158°. — Beide Formen geben bei der Einw. von Brom 3'.5'.α.α'-Tetrabrom-2-nitro-4'-methoxy-4-cyan-dibenzyl. — $C_{16}H_{12}O_3N_2 + {}^1/_2 C_6H_6$. Gelbe Tafeln. Verwittert an der Luft. — $2C_{16}H_{12}O_3N_2 + SnCl_4$. Orangefarbene Krystalldrusen. F: ca. 140°. Die Schmelze ist blutrot.

2-Nitro-4'-acetoxy-stilben-carbonsäure-(4)-nitril, 3-Nitro-4-[4-acetoxy-styryl]-benzonitril, 2-Nitro-4'-acetoxy-4-cyan-stilben $C_{17}H_{12}O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$. *B.* Aus 2-Nitro-4'-oxy-stilben-carbonsäure-(4)-nitril durch Erhitzen mit Acetanhydrid (PFEIFFER, *B.* **49**, 2439; **51**, 565). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 225°.

12. *β-Phenyl-β-[2-oxy-phenyl]-acrylsäuren, 2-Oxy-β-phenyl-zimtsäuren, β-Phenyl-o-cumarsäure und β-Phenyl-cumarinsäure* $C_{15}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5){:}CH \cdot CO_2H$; vgl. auch Nr. 13, S. 164.

a) ***Derivate der β-Phenyl-o-cumarsäure*** $C_{15}H_{12}O_3 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot OH \\ \| \\ HO_2C \cdot C \cdot H \end{matrix}$.

Methyläther-β-phenyl-o-cumarsäure $C_{16}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5){:}CH \cdot CO_2H$ (*S. 360*). *B.* Aus Methyläther-β-phenyl-cumarinsäure in Methanol oder Alkohol bei 8- bis 10-tägiger Belichtung mit ultraviolettem Licht (STOERMER, *B.* **44**, 662). — Löslich in Benzol zu 3,3%. — Silbersalz. Löslich in Benzol.

Methyläther-β-phenyl-o-cumarsäureamid $C_{16}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5){:}CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Methyläther-β-phenyl-o-cumarsäure in Äther durch aufeinanderfolgende Einw. von Phosphorpentachlorid und Ammoniak (STOERMER, *B.* **44**, 663). Aus Methyläther-β-phenyl-cumarinsäureamid in Methanol durch Belichtung mit ultraviolettem Licht (ST.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 115—116°. — Löslich in Benzol zu 1,7%. — Lagert sich in Lösung durch Belichtung mit ultraviolettem Licht zu 70%, in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart geringer Mengen Brom quantitativ in Methyläther-β-phenyl-cumarinsäureamid um.

Methyläther-β-phenyl-o-cumarsäuremethylamid $C_{17}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5){:}CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyläther-β-phenyl-o-cumarsäure in Äther durch aufeinanderfolgende Einw. von Phosphorpentachlorid und Methylamin (STOERMER, *B.* **44**, 664). Aus Methyläther-β-phenyl-cumarinsäuremethylamid in Benzol durch Belichtung mit ultraviolettem Licht (ST.). — Blättchen (aus Toluol + Petroläther oder aus Schwefelkohlenstoff + Gasolin). F: 104—105°. — Lagert sich in Lösung bei der Belichtung mit ultraviolettem Licht zum Teil in Methyläther-β-phenyl-cumarinsäuremethylamid um.

Methyläther-β-phenyl-o-cumarsäureäthylamid $C_{18}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5){:}CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methyläther-β-phenyl-o-cumarsäure in Äther durch aufeinanderfolgende Einw. von Phosphorpentachlorid und Äthylamin (STOERMER, *B.* **44**, 664). Aus Methyläther-β-phenyl-cumarinsäureäthylamid in Benzol durch Belichtung mit ultraviolettem Licht (ST.). — Krystalle (aus Petroläther). F: 74—80°. — Lagert sich in Lösung bei der Belichtung mit ultraviolettem Licht zum Teil in Methyläther-β-phenyl-cumarinsäureäthylamid um.

b) ***Derivate der β-Phenyl-cumarinsäure*** $C_{15}H_{12}O_3 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot OH \\ \| \\ H \cdot C \cdot CO_2H \end{matrix}$.

Methyläther-β-phenyl-cumarinsäure $C_{16}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5){:}CH \cdot CO_2H$ (*S. 361*). Löslich in Benzol zu 0,7% (STOERMER, *B.* **44**, 662, 663). — Wird in Methanol oder Alkohol bei der Belichtung mit ultraviolettem Licht zu 35—40% in Methyläther-β-phenyl-o-cumarsäure umgelagert. — Silbersalz. Löslich in Benzol.

Methyläther-β-phenyl-cumarinsäureamid $C_{16}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5){:}CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Methyläther-β-phenyl-cumarinsäure in Äther durch aufeinanderfolgende Einw. von Phosphorpentachlorid und Ammoniak (STOERMER, *B.* **44**, 663). Aus Methyläther-β-phenyl-o-cumarsäureamid in Lösung durch Belichtung mit ultraviolettem Licht oder

durch Einw. geringer Mengen Brom auf die Lösung in Schwefelkohlenstoff (ST.). — Krystalle (aus Benzol). F: 137°. Löslich in Benzol zu 0,8%. — Geht in Methanol bei der Belichtung mit ultraviolettem Licht zu ca. 30% in Methyläther-β-phenyl-o-cumarsäureamid über.

Methyläther-β-phenyl-cumarinsäuremethylamid $C_{17}H_{17}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyläther-β-phenyl-cumarinsäure in Äther durch aufeinanderfolgende Einw. von Phosphorpentachlorid und Methylamin (STOERMER, *B.* **44**, 664). Aus Methyläther-β-phenyl-o-cumarsäuremethylamid in Lösung durch Belichtung mit ultraviolettem Licht (ST.). — Blättchen (aus Toluol + Petroläther oder CS_2 + Gasolin). F: 121°. — Gibt in Benzol bei der Belichtung mit ultraviolettem Licht ca. 36% Methyläther-β-phenyl-o-cumarsäuremethylamid.

Methyläther-β-phenyl-cumarinsäureäthylamid $C_{18}H_{19}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methyläther-β-phenyl-cumarinsäure in Äther durch aufeinanderfolgende Einw. von Phosphorpentachlorid und Äthylamin (STOERMER, *B.* **44**, 664). Aus Methyläther-β-phenyl-o-cumarsäureäthylamid in Lösung durch Belichtung mit ultraviolettem Licht (ST.). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 101°. — Gibt in Benzol bei der Belichtung mit ultraviolettem Licht ca. 40% Methyläther-β-phenyl-o-cumarsäureäthylamid.

Methyläther-β-phenyl-cumarinsäureisoamylamid $C_{21}H_{25}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_5H_{11}$. Nädelchen (aus Benzol + Petroläther oder Alkohol). F: 102° bis 103° (STOERMER, *B.* **44**, 664).

13. ***β-Phenyl-β-[2 (oder 4)-oxy-phenyl]-acrylsäure, 2 (oder 4)-Oxy-β-phenyl-zimtsäure*** $C_{15}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Phenylpropiolsäureäthylester mit Natriumphenolat und überschüssigem Phenol in Xylol auf 140—150°; der entstandene Äthylester wird mit alkoh. Natronlauge verseift (BOGERT, MARCUS, *Am. Soc.* **41**, 89). — Krystalle (aus Alkohol). Sintert bei 169°; F: 176—177° (korr.). Löslich in Toluol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und heißem Wasser. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

14. ***Fluorenyl-(9)-glykolsäure, β.β-Diphenylen-milchsäure*** $C_{15}H_{12}O_3 = \frac{C_6H_4}{C_6H_4}{>}CH\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) durch Verseifen mit konz. Salzsäure im Rohr bei 125° (WISLICENUS, RUSS, *B.* **43**, 2731). — Blättchen (aus Nitrobenzol). F: 194° bis 195°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Benzol. — Gibt mit wäßr. Eisenchlorid-Lösung eine gelbe Färbung.

Nitril $C_{15}H_{11}ON = C_{13}H_9\cdot CH(OH)\cdot CN$. *B.* Aus 9-Formyl-fluoren, Kaliumcyanid und verd. Salzsäure in Alkohol (WISLICENUS, RUSS, *B.* **43**, 2731). — Nädelchen (aus Toluol). F: 142—143°. Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther. — Spaltet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Blausäure ab. Wird von Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung zu Fluorenon oxydiert. Beim Kochen mit Kaliumäthylat-Lösung erhält man 9-Cyanmethylen-fluoren und die Kaliumverbindung des 9-Formylfluorens. Gibt beim Verseifen mit konz. Salzsäure im Rohr bei 125° Diphenylenmilchsäure.

3. Oxy-carbonsäuren $C_{16}H_{14}O_3$.

1. ***γ-Oxy-β.γ-diphenyl-α-propylen-α-carbonsäure, γ-Oxy-β.γ-diphenyl-crotonsäure*** $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von α-Brom-γ-oxy-β.γ-diphenyl-crotonsäure oder α-Jod-γ-oxy-β.γ-diphenyl-crotonsäure mit Zink und Essigsäure auf dem Wasserbad, neben dem Lacton der γ-Oxy-β.γ-diphenyl-crotonsäure (Syst. No. 2468) (BOUGAULT, *Bl.* [4] **21**, 255; **23**, 23). — F: 161°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und Benzol. — Geht beim Erhitzen mit verd. Salzsäure in das Lacton über. Bleibt beim Kochen mit Natronlauge unverändert.

α-Brom-γ-oxy-β.γ-diphenyl-crotonsäure $C_{16}H_{13}O_3Br = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(C_6H_5):CBr\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Semicarbazon des Lactons der γ-Oxy-α-oxo-β.γ-diphenyl-buttersäure (Syst. No. 2483) durch Einw. von Natriumhypobromit-Lösung (BOUGAULT, *Bl.* [4] **21**, 257). — F: 192°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Liefert mit Zink und Essigsäure γ-Oxy-β.γ-diphenyl-crotonsäure und ihr Lacton.

α-Jod-γ-oxy-β.γ-diphenyl-crotonsäure $C_{16}H_{13}O_3I = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(C_6H_5):CI\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Semicarbazon des Lactons der γ-Oxy-α-oxo-β.γ-diphenyl-buttersäure (Syst. No. 2483) durch Einw. von Jod in alkal. Lösung (BOUGAULT, *Bl.* [4] **21**, 255). — F: 190°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Liefert mit Zink und Essigsäure γ-Oxy-β.γ-diphenyl-crotonsäure und ihr Lacton.

2. *2'-Oxy-3-methyl-stilben-α-carbonsäure, β-[2-Oxy-phenyl]-α-m-tolyl-acrylsäure, 2-Oxy-α-m-tolyl-zimtsäure* $C_{16}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-[2-Amino-phenyl]-α-m-tolyl-acrylsäure durch Diazotieren und Verkochen (F. MAYER, BALLE, *A.* **403**, 198). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 210°.

3. *α-Phenyl-α-[2-oxy-phenyl]-α-propylen-β-carbonsäuren, β-Phenyl-β-[2-oxy-phenyl]-methacrylsäuren, 2-Oxy-α-methyl-β-phenyl-zimtsäuren, α-Methyl-β-phenyl-o-cumarsäure und α-Methyl-β-phenyl-cumarinsäure* $C_{16}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5):C(CH_3) \cdot CO_2H$.

a) *Derivate der α-Methyl-β-phenyl-o-cumarsäure* $C_{16}H_{14}O_3 =$ $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot OH \\ \Vert \\ HO_2C \cdot C \cdot CH_3 \end{matrix}$.

Methyläther-α-methyl-β-phenyl-o-cumarsäure $C_{17}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5):C(CH_3) \cdot CO_2H$ *(S. 362)*. *B.* Entsteht in geringer Menge neben Methyläther-α-methyl-β-phenyl-cumarinsäure, wenn man auf β-Oxy-β-phenyl-β-[2-methoxy-phenyl]-isobuttersäure methylester in Methanol Chlorwasserstoff in Gegenwart von viel Natriumsulfat unter Eiskühlung einwirken läßt und das Gemisch der beiden stereoisomeren Ester mit alkoh. Kalilauge verseift (STOERMER, *B.* **44**, 665). — Löslich in Benzol zu 20,2%.

Methyläther-α-methyl-β-phenyl-o-cumarsäureamid $C_{17}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5):C(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Methyläther-α-methyl-β-phenyl-o-cumarsäure in Äther durch aufeinanderfolgende Einw. von Phosphorpentachlorid und Ammoniak (STOERMER, *B.* **44**, 666). In geringer Menge aus Methyläther-α-methyl-β-phenyl-cumarinsäureamid in absol. Alkohol durch Belichtung mit ultraviolettem Licht (ST.). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 115—118°.

b) *Derivate der α-Methyl-β-phenyl-cumarinsäure* $C_{16}H_{14}O_3 =$ $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot OH \\ \Vert \\ CH_3 \cdot C \cdot CO_2H \end{matrix}$.

Methyläther-α-methyl-β-phenyl-cumarinsäure $C_{17}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5):C(CH_3) \cdot CO_2H$ *(S. 362)*. *B.* s. o. bei Methyläther-α-methyl-β-phenyl-o-cumarsäure. — Löslich in Benzol zu 11,6% (STOERMER, *B.* **44**, 665).

Methyläther-α-methyl-β-phenyl-cumarinsäuremethylester $C_{18}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5):C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* s. o. bei Methyläther-α-methyl-β-phenyl-o-cumarsäure. — Krystalle (aus Äther). F: 60—61° (STOERMER, *B.* **44**, 665).

Methyläther-α-methyl-β-phenyl-cumarinsäureamid $C_{17}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5):C(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Methyläther-α-methyl-β-phenyl-cumarinsäure in Äther durch aufeinanderfolgende Einw. von Phosphorpentachlorid und Ammoniak (STOERMER, *B.* **44**, 666). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 137—138°. — Wird in absol. Alkohol bei Belichtung mit ultraviolettem Licht zu ca. 5% in Methyläther-α-methyl-β-phenyl-o-cumarsäureamid umgelagert.

4. Oxy-carbonsäuren $C_{17}H_{16}O_3$.

1. *β-Oxy-β.δ-diphenyl-γ-butylen-α-carbonsäure, β-Oxy-β-phenyl-γ-benzal-buttersäure* $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Methylester (s. u.) durch Erhitzen mit Natriumcarbonat im Dampfstrom (KOHLER, HERITAGE, MACLEOD, *Am.* **46**, 223). — Nadeln (aus Äther). F: ca. 147° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig in Ligroin. — Spaltet bei langsamem Erhitzen bereits unterhalb des Schmelzpunkts CO_2 und Wasser ab.

β-Oxy-β-phenyl-γ-benzal-buttersäuremethylester $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt Benzalacetophenon mit Bromessigsäuremethylester und Zink oder Magnesium in Benzol und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser (KOHLER, HERITAGE, *Am.* **43**, 479; K., H., MACLEOD, *Am.* **46**, 222). — Nadeln (aus Aceton + Alkohol). F: 126°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Ligroin. — Beim Behandeln mit Brom in Schwefelkohlenstoff unter Kühlung und Umkrystallisieren des Reaktionsproduktes aus Chloroform + Alkohol erhält man β-Oxy-β-phenyl-γ-[α-brom-benzal]-buttersäuremethylester. Gibt beim Erhitzen mit Natriumcarbonat im Dampfstrom β-Oxy-β-phenyl-γ-benzal-buttersäure. Bei der Einw. von wäßriger oder alkoholischer Kalilauge erhält man Benzalacetophenon und Essigsäure. Erwärmt man mit einer geringen Menge Salzsäure und kocht das hierbei gewonnene Öl mit alkoh. Kalilauge, so entsteht β-Phenyl-cinnamalessigsäure.

γ-Brom-β-oxy-β-phenyl-γ-benzal-buttersäuremethylester $C_{18}H_{17}O_3Br = C_6H_5 \cdot CH:CBr \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus ω-Brom-ω-benzal-acetophenon durch Einw. von Bromessigsäuremethylester in Gegenwart von Zink und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser (KOHLER, HERITAGE, *Am.* 43, 487). — Nadeln (aus Alkohol). F: 79—80°.

β-Oxy-β-phenyl-γ-[α-brom-benzal]-buttersäuremethylester $C_{18}H_{17}O_3Br = C_6H_5 \cdot CBr:CH \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man behandelt β-Oxy-β-phenyl-γ-benzal-buttersäuremethylester mit Brom in Schwefelkohlenstoff unter Kühlung und krystallisiert das Reaktionsprodukt aus Chloroform und Alkohol um (KOHLER, HERITAGE, *Am.* 43, 480). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 200°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, löslich in siedendem Chloroform.

2. ***2'-Oxy-2-äthyl-stilben-α-carbonsäure, β-[2-Oxy-phenyl]-α-[2-äthyl-phenyl]-acrylsäure, 2-Oxy-α-[2-äthyl-phenyl]-zimtsäure*** $C_{17}H_{16}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Amino-α-[2-äthyl-phenyl]-zimtsäure durch Diazotieren und Verkochen mit Wasser (F. MAYER, ENGLISH, *A.* 417, 82). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 205°.

3. ***2'-Oxy-3-äthyl-stilben-α-carbonsäure, β-[2-Oxy-phenyl]-α-[3-äthyl-phenyl]-acrylsäure, 2-Oxy-α-[3-äthyl-phenyl]-zimtsäure*** $C_{17}H_{16}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$. *B.* Man diazotiert 2-Amino-α-[3-äthyl-phenyl]-zimtsäure mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung und erwärmt das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad oder schüttelt es mit Kupferpulver (F. MAYER, ENGLISH, *A.* 417, 90). — Krystalle (aus Eisessig). F: 203° (Zers.).

4. ***1-Oxy-2-[o-carboxy-benzyl]-hydrinden*** $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_4 {<}^{CH_2}_{CH(OH)}{>} CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus inaktivem 2-[o-Carboxy-benzyl]-hydrindon-(1) durch Reduktion mit Natriumamalgam und verd. Salzsäure (LEUCHS, WUTKE, *B.* 46, 2431). — Amorph. Sintert von 80° an, schäumt bei 120° und ist bei ca. 140° geschmolzen. Unlöslich in Wasser, Petroläther und Ligroin, sonst leicht löslich.

5. Oxy-carbonsäuren $C_{18}H_{18}O_3$.

1. ***γ-Oxy-γ.ε-diphenyl-δ-amylen-β-carbonsäure, β-Oxy-α-methyl-β-phenyl-γ-benzal-buttersäure*** $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{20}H_{22}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht in 2 stereoisomeren Modifikationen, wenn man α-Brom-propionsäureäthylester und Zink auf Benzalacetophenon in Benzol einwirken läßt und das Reaktionsprodukt mit Sodalösung erhitzt (KOHLER, HERITAGE, MACLEOD, *Am.* 46, 224). — 1. Modifikation (Hauptprodukt). Nadeln (aus Methanol). F: 107°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt erhält man Benzalacetophenon und Propionsäureäthylester, beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge Benzalacetophenon und Propionsäure. — 2. Modifikation. Prismen (aus Alkohol). F: 81°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. Bei der Einw. von alkoh. Kalilauge erhält man Benzalacetophenon und Propionsäure.

2. ***β-Oxy-γ-methyl-β.δ-diphenyl-γ-butylen-α-carbonsäure, β-Oxy-β-phenyl-γ-benzal-n-valeriansäure*** $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Methylester $C_{19}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Benzal-propiophenon durch Einw. von Bromessigsäuremethylester und Zink in Benzol oder durch Einw. von Bromessigsäuremethylester und Magnesium in Äther und Zersetzen des Reaktionsproduktes (KOHLER, HERITAGE, *Am.* 43, 483). — Tafeln (aus Methanol + Ligroin). F: 70°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Ligroin.

3. ***9-Oxy-1-methyl-7-isopropyl-fluoren-carbonsäure-(9)*** („Retenglykolsäure") $C_{18}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 363)*. Zur Konstitution vgl. BUCHER, *Am. Soc.* 32, 374.

[Strukturformel: CO_2H; CH_3; $C(OH)$; $\cdot C_3H_7$]

6. δ-Oxy-δ.ζ-diphenyl-ε-hexylen-γ-carbonsäure, β-Oxy-α-äthyl-β-phenyl-γ-benzal-buttersäure $C_{19}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$.

Methylester $C_{20}H_{22}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man behandelt Benzalacetophenon mit α-Brom-buttersäuremethylester und Zink in Benzol und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser (KOHLER, HERITAGE, MACLEOD, *Am.* **46**, 228). — Nadeln. F: 117°. — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Benzalacetophenon und Buttersäuremethylester.

7. **1.2.2-Trimethyl-3-[α-oxy-benzhydryl]-cyclopentan-carbonsäure-(1), Diphenyl-oxycampholsäure** $C_{22}H_{26}O_3$, s. nebenstehende Formel.

$H_2C—C(CH_3) \cdot CO_2H$ / $C(CH_3)_2$ / $H_2C—CH \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$

a) ***cis-Form.*** *B.* Das Lacton (Diphenylcampholid, Syst. No. 2468) entsteht aus [d-Camphersäure]-dimethylester und Phenylmagnesiumbromid in Äther; man spaltet es durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge (SHIBATA, *Soc.* **97**, 1240). — Geht beim Erhitzen für sich oder mit Acetanhydrid auf 100° in das Lacton über. — $Ba(C_{22}H_{25}O_3)_2$ (bei 120°).

b) ***trans-Form.*** *B.* Aus dem Methylester (s. u.) beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (SHIBATA, *Soc.* **97**, 1245). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 214°. — Bildet unter den für die cis-Form wirksamen Bedingungen kein Lacton.

Methylester $C_{23}H_{28}O_3 = (CH_3)_3C_5H_5[C(C_6H_5)_2 \cdot OH] \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus [l-Isocamphersäure]-dimethylester und Phenylmagnesiumbromid in Äther (SHIBATA, *Soc.* **97**, 1245). — Nadeln (aus Alkohol). F: 105—106°. Leicht löslich in Benzol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Aceton, löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Petroläther.

8. **1.2.2-Trimethyl-3-[β-oxy-β.β-diphenyl-äthyl]-cyclopentan-carbonsäure-(1), Diphenyl-oxyhomocampholsäure** $C_{23}H_{28}O_3$, s. nebenstehende Formel. Rechtsdrehende Form. *B.* Bei monatelanger Einw. einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig auf 3-Diphenylmethylen-d-campher (HALLER, *C. r.* **154**, 745). — Blättchen (aus Alkohol). F: 210° (unkorr.). $[\alpha]_D$: +111° [in Alkohol(?)]. — Liefert beim Erhitzen mit Acetylchlorid 3-Diphenylmethylen-d-campher und Spuren einer bei 123° schmelzenden Verbindung $C_{23}H_{24}O$. — Natriumsalz. Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

$H_2C—C(CH_3) \cdot CO_2H$ / $C(CH_3)_2$ / $H_2C—CH \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$

k) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_3$.

1. **10-Oxy-phenanthryl-(9)-essigsäure, 10-Oxy-phenanthren-essigsäure-(9)** $C_{16}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Lacton (Syst. No. 2469) durch Erwärmen mit Kalilauge (RICHARDS, *Soc.* **97**, 1458). — Prismen (aus Aceton + Benzol). F: 182—183°. Gibt beim Erhitzen mit Acetanhydrid wieder das Lacton. — $NaC_{16}H_{11}O_3$ (bei 110°). Nadeln. — Kaliumsalz. Schwer löslich in Wasser; leicht löslich in Kalilauge. — $Ba(C_{16}H_{11}O_3)_2 + 4H_2O$.

HO $CH_2 \cdot CO_2H$

2. **β-Oxy-β.ζ-diphenyl-γ.ε-hexadien-α-carbonsäure, β-Oxy-β-phenyl-γ-cinnamal-buttersäure** $C_{19}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Methylester $C_{20}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Zink auf Cinnamalacetophenon und Bromessigsäuremethylester in Benzol und Zersetzen des Reaktionsproduktes (KOHLER, HERITAGE, *Am.* **43**, 488). — Nadeln (aus Aceton + Alkohol). F: 112°.

l) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_3$.

1. **2-Oxy-1-benzyl-naphthalin-carbonsäure-(3), 3-Oxy-4-benzyl-naphthoesäure-(2)** $C_{18}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Oxy-4-[α-chlor-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Acetanhydrid (FRIEDL, *M.* **31**, 929). — Gelbe Nadeln (aus Toluol). F: 224°. — Gibt mit verd. Eisenchlorid-Lösung eine blaue, mit konz. Schwefelsäure eine gelbe Färbung.

$CH_2 \cdot C_6H_5$ / ·OH / $\cdot CO_2H$

3-Acetoxy-4-benzyl-naphthoesäure-(2) $C_{20}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_{10}H_5(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 3-Oxy-4-benzyl-naphthoesäure-(2) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (FRIEDL, *M.* 31, 931). — Nadeln (aus Benzol). F: 166°.

3-Oxy-4-benzyl-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{19}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 3-Oxy-4-benzyl-naphthoesäure-(2) und Methyljodid in Benzol (FRIEDL, *M.* 31, 931). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 107°. — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine blaue Färbung.

3-Oxy-4-[α-chlor-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{19}H_{15}O_3Cl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester durch Einw. von Benzaldehyd und Chlorwasserstoff bei 0° (FRIEDL, *M.* 31, 923). — Blaßgelbe Prismen (aus Benzol). F: 160—161° (F.). — Spaltet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt HCl ab, zersetzt sich vollständig bei 220—225° (F.). Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Acetanhydrid 3-Oxy-4-benzyl-naphthoesäure-(2) (F.). Liefert beim Kochen mit Wasser 3-Oxy-4-[α-oxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester; reagiert analog mit Alkoholen, Phenolen und Aminen (F.; ROSLAV, *M.* 34, 1503). — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine grüne Färbung (F., *M.* 31, 920).

3-Oxy-4-[α-brom-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{19}H_{15}O_3Br = C_6H_5\cdot CHBr\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester durch Einw. von Benzaldehyd und Bromwasserstoff bei 0° (FRIEDL, *M.* 31, 924). — Hellgelbe Krystalle (aus Benzol). F: 183°.

3-Oxy-4-[α-chlor-3-nitro-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{19}H_{14}O_5NCl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CHCl\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester durch Einw. von 3-Nitro-benzaldehyd und Chlorwasserstoff in Benzol bei 0° (SEIB, *M.* 34, 1588). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 187—189°. Leicht löslich in Benzol, Äther und Alkohol in der Hitze.

3-Oxy-4-[α-chlor-4-nitro-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{19}H_{14}O_5NCl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CHCl\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Sättigen einer Lösung von 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester und 4-Nitro-benzaldehyd in Benzol oder Äther mit Chlorwasserstoff unter Eiskühlung; man bewahrt das Reaktionsgemisch 4—5 Wochen bei 0° auf (SEIB, *M.* 34, 1587). — Hellgelbe Prismen (aus Benzol). F: 227—228,5°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Spaltet oberhalb des Schmelzpunkts Chlorwasserstoff ab (S., *M.* 34, 1587). Bei der Einw. von Wasser erhält man 3-Oxy-4-[4-nitro-α-oxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester; reagiert analog mit Alkoholen, Phenolaten und Aminen. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine schwache rote Färbung, die beim Aufbewahren, schneller beim Erwärmen kirschrot wird; auf Zusatz von wenig konz. Salpetersäure schlägt die Farbe nach Smaragdgrün um. Mit Eisenchlorid in Methanol erhält man eine schwach grüne Färbung.

3-Oxy-4-[α-brom-3-nitro-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{19}H_{14}O_5NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester durch Einw. von 3-Nitro-benzaldehyd und Bromwasserstoff in Äther bei 0° (SEIB, *M.* 34, 1589). — Hellgelbe Blättchen mit ca. 1 Mol C_6H_6 (aus Benzol). F: 177—178°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, Alkohol und Chloroform.

3-Oxy-4-[α-brom-4-nitro-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{19}H_{14}O_5NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester durch Einw. von 4-Nitro-benzaldehyd und Bromwasserstoff in Äther unter Eiskühlung (SEIB, *M.* 34, 1587). — Gelbliche Krystalle (aus Benzol). F: 207—208°. Leichter löslich als 3-Oxy-4-[α-chlor-4-nitro-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester. — Spaltet oberhalb des Schmelzpunkts Bromwasserstoff ab.

2. Oxy-carbonsäuren $C_{19}H_{16}O_3$.

1. ***β-Oxy-β-phenyl-β-[naphthyl-(1)]-äthan-α-carbonsäure, β-Oxy-β-phenyl-β-[naphthyl-(1)]-propionsäure, β-Phenyl-β-[naphthyl-(1)]-hydracrylsäure*** $C_{19}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) durch Verseifen mit siedender methylalkoholischer Kalilauge (DE FAZI, *G.* 49 I, 248). — Eigenartig riechende Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 188—189°. — Gibt mit kalter konzentrierter Schwefelsäure eine grüne Färbung, die in Rotbraun übergeht.

[Formel: Naphthalinring mit $C(C_6H_5)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ in Stellung 1]

Äthylester $C_{21}H_{20}O_3 = C_{10}H_7\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenyl-α-naphthylketon und Bromessigsäureäthylester in siedendem Benzol bei der Einw. von Zink; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit verd. Schwefelsäure (DE FAZI, *G.* 49 I, 247). — Nadeln (aus Alkohol). F: 95—96°.

2. ***β-Oxy-β-phenyl-β-[naphthyl-(2)]-äthan-α-carbonsäure, β-Oxy-β-phenyl-β-[naphthyl-(2)]-propionsäure, β-Phenyl-β-[naphthyl-(2)]-hydracrylsäure*** $C_{19}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge (DE FAZI, *G.* 49 II, 252). — Nadeln (aus Alkohol). F: 225—226°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit smaragdgrüner Farbe; die Lösung wird schnell gelbbraun und fluoresciert grün.

$\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$

Äthylester $C_{21}H_{20}O_3 = C_{10}H_7\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenyl-β-naphthylketon und Bromessigsäureäthylester in siedendem Benzol bei der Einw. von Zink unter Ausschluß von Feuchtigkeit; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit verd. Schwefelsäure (DE FAZI, *G.* 49 II, 251). — Blättchen (aus Alkohol). F: 114—115°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit intensiv grüner Farbe und grüner Fluorescenz.

3. ***2-Oxy-1-[4-methyl-benzyl]-naphthalin-carbonsäure-(3), 3-Oxy-4-[4-methyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)*** $C_{19}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Oxy-4-[α-chlor-4-methyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure in Essigsäureanhydrid, neben dem Methylester (s. u.) (REBEK, *M.* 34, 1543). — Gelbe Krystalle (aus Toluol). F: 249—250° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, weniger löslich in Benzol und Toluol, fast unlöslich in Wasser. Liefert mit Metallsalzen schwerlösliche Niederschläge. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbe, mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. — $AgC_{19}H_{15}O_3$. Undeutliche Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 210°. Das feuchte Salz färbt sich am Licht violett.

$CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$
$\cdot OH$
$\cdot CO_2H$

3-Oxy-4-[4-methyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{20}H_{18}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 3-Oxy-4-[4-methyl-benzyl]-naphthoesäure-(2) durch Einw. von Methyljodid in Benzol (REBEK, *M.* 34, 1546). Aus 3-Oxy-4-[α-chlor-4-methyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure in Essigsäureanhydrid, neben 3-Oxy-4-[4-methyl-benzyl]-naphthoesäure-(2) (R.). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Methanol). F: 137—138°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Toluol, weniger löslich in Alkohol, schwer in Methanol. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbe, mit Eisenchlorid eine grüne Färbung.

3-Oxy-4-[α-chlor-4-methyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{20}H_{17}O_3Cl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CHCl\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man leitet Chlorwasserstoff in eine Lösung von 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester in p-Toluylaldehyd unter Eiskühlung ein und bewahrt das Reaktionsgemisch mehrere Tage bei 0° auf (REBEK, *M.* 34, 1522). — Hellgelbe Tafeln (aus Ligroin). F: 143—145°. — Beim Kochen mit Wasser erhält man 3-Oxy-4-[α-oxy-4-methyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester und vorwiegend Bis-[p-tolyl-(2-oxy-3-carbomethoxy-α-naphthyl)-methyl]-äther; Geschwindigkeit der Reaktion mit Wasser bei ca. 20°: R., *M.* 34, 1531. Durch Einw. von Methanol entsteht 3-Oxy-4-[α-methoxy-4-methyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester; analog verläuft die Reaktion mit anderen Alkoholen, Phenolen und Aminen. — Die intensiv blauviolette Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Wasser farblos unter Abscheidung eines weißlichen Niederschlags, auf Zusatz eines Tropfens konz. Salpetersäure smaragdgrün. Mit Eisenchlorid entsteht eine grüne Färbung.

3-Oxy-4-[α-brom-4-methyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{20}H_{17}O_3Br = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von Bromwasserstoff in eine Lösung von 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester in p-Toluylaldehyd oder in ein Gemisch aus äquimolekularen Mengen 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester und p-Toluylaldehyd in Äther oder Ligroin (REBEK, *M.* 34, 1524). — Gelbliche Blättchen (aus Benzol). F: 157° bis 159°. Leicht löslich in Benzol, Aceton und Alkohol, weniger löslich in Äther und heißem Ligroin, fast unlöslich in Petroläther und Wasser. — Die Lösung in Aceton gibt auf Zusatz von Wasser in der Kälte vorwiegend 3-Oxy-4-[α-oxy-4-methyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester, in der Siedehitze vorwiegend Bis-[p-tolyl-(2-oxy-3-carbomethoxy-α-naphthyl)-methyl]-äther; Geschwindigkeit der Reaktion mit Wasser bei ca. 20°: R., *M.* 34, 1531. Reagiert mit Alkoholen, Phenolen und Aminen analog wie 3-Oxy-4-[α-chlor-4-methyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester; gibt auch mit konz. Schwefelsäure und mit konz. Salpetersäure die gleichen Farbreaktionen; mit Eisenchlorid erhält man eine schwache grüne Färbung.

4. ***2-Oxy-1-methyl-6-[2-carboxy-benzyl]-naphthalin*** $C_{19}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Methoxy-1-methyl-6-[2-carboxy-benzyl]-naphthalin durch Kochen mit Eisessig und 48%iger Bromwasserstoffsäure (SCHOLL, NEUBERGER, *M.* 33, 521). — Körnig-krystallinische Masse (aus Benzol). Sintert bei 165°; F: 179—181°. Schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, Ligroin und kaltem Benzol, sonst leicht löslich. — Einwirkung von Ammoniumsulfit und Ammoniak: SCH., N.

$\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$
HO·
CH_3

2-Methoxy-1-methyl-6-[2-carboxy-benzyl]-naphthalin $C_{20}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_5(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-[6-Methoxy-5-methyl-naphthoyl-(2)]-benzoesäure durch Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge (SCHOLL, NEUBERGER, *M.* **33**, 519). — Blättchen (aus Eisessig), Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 166°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Alkohol und kaltem Eisessig. — Liefert beim Kochen mit Eisessig und 48°/₀iger Bromwasserstoffsäure 2-Oxy-1-methyl-6-[2-carboxy-benzyl]-naphthalin und andere Produkte. Bei Einw. von konz. Schwefelsäure und nachfolgender Oxydation des Reaktionsproduktes mit CrO_3 in Eisessig erhält man 4'-Methoxy-3'-methyl-[benzo-1'.2':1.2-anthrachinon] (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 674). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Aufbewahren in Rot umschlägt.

5. ***2.6-Diphenyl-cyclohexadien-(1.3)-ol-(4)-carbonsäure-(1)*** $C_{19}H_{16}O_3 = HO \cdot C{<}{}^{CH_2 \cdot CH(C_6H_5)}_{CH \!-\!-\! C(C_6H_5)}{>}C \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{21}H_{20}O_3 = HO \cdot C{<}{}^{CH_2 \cdot CH(C_6H_5)}_{CH \!-\!-\! C(C_6H_5)}{>}C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit 2.6-Diphenyl-cyclohexen-(1)-on-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester, Syst. No. 1301.

m) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_3$.

1. 9-Oxy-3.4-benzo-fluoren-carbonsäure-(1) $C_{18}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 3.4-Benzo-fluorenon-carbonsäure-(1) mit Zinkstaub und Ammoniak auf dem Wasserbad (SCHAARSCHMIDT, *B.* **48**, 1833). — Nadeln (aus Eisessig). Wird bei 225° braun, schmilzt bei 244—246°.

CH·OH
$\cdot CO_2H$

2. Oxy-carbonsäuren $C_{20}H_{16}O_3$.

1. ***4-Oxy-triphenylmethan-α-carbonsäure, Diphenyl-[4-oxy-phenyl]-essigsäure, 4-Oxy-triphenylessigsäure*** $C_{20}H_{16}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$.

4-Methoxy-triphenylessigsäurenitril $C_{21}H_{17}ON = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CN$. *B.* Zur Bildung aus 4-Methoxy-benzoylcyanid, Benzol und Aluminiumchlorid vgl. VORLÄNDER, *B.* **44**, 2474 [1]).

2. ***α-Oxy-triphenylmethan-carbonsäure-(4), Triphenylcarbinol-carbonsäure-(4)*** $C_{20}H_{16}O_3 = HO \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 369)*. *B.* Aus Diphenyl-p-tolyl-carbinol durch Kochen mit 20°/₀iger Salpetersäure (STAUDINGER, CLAR, *B.* **44**, 1627). — F: 203—205°.

Triphenylcarbinol-carbonsäure-(4)-methylester $C_{21}H_{18}O_3 = HO \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Triphenylcarbinol-carbonsäure-(4) durch Einw. von Methyljodid (STAUDINGER, CLAR, *B.* **44**, 1631). — Krystalle (aus Methanol). F: 119°. — Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid oder Oxalylchlorid entsteht Triphenylchlormethan-carbonsäure-(4)-methylester (nicht rein erhalten); schüttelt man dessen äther. Lösung mit Quecksilber in CO_2-Atmosphäre, so erhält man eine rotviolette Lösung des Triphenylmethyl-carbonsäure-(4)-methylesters, die bei Luftzutritt unter Entfärbung das Peroxyd des Triphenylmethyl-carbonsäure-(4)-methylesters [nicht rein erhalten; F: 171,5° (Zers.)] liefert.

Peroxyd des Triphenylmethyl-carbonsäure-(4)-chlorids $C_{40}H_{28}O_4Cl_2 = ClOC \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot O \cdot O \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Durch Einleiten von Luft in die äther. Lösung des Triphenylmethyl-carbonsäure-(4)-chlorids (Ergw. Bd. IX, S. 311) (STAUDINGER, CLAR, *B.* **44**, 1630). — Wurde nicht rein erhalten. Schuppen (aus Dichloräthylen + Petroläther). F: 168° (unter Rotfärbung). Unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich allmählich beim Erhitzen. Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure erhält man Triphenylcarbinol-carbonsäure-(4).

3. ***Oxy-phenyl-diphenylyl-essigsäure, Phenyl-diphenylyl-glykolsäure*** $C_{20}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht, wenn man den durch Einw. von CO_2 auf 4-Phenyl-benzophenon-dinatrium (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 291) erhaltenen Niederschlag durch Wasser zersetzt (SCHLENK, APPENRODT, MICHAEL, THAL, *B.* **47**, 488). — Krystalle (aus 70°/₀igem Alkohol). F: 164°.

---

[1]) Konnte von LIFSCHITZ, GIBBES (*B.* **61**, 1487) nach der Methode von VORLÄNDER nicht wiedererhalten werden.

3. β-Oxy-α.β.β-triphenyl-äthan-α-carbonsäure, β-Oxy-α.β.β-triphenyl-propionsäure, α.β.β-Triphenyl-hydracrylsäure $C_{21}H_{18}O_3$ = $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Phenylessigsäure und Benzophenon in Benzol im Sonnenlicht (Paternò, Chieffi, *G.* 40 II, 323). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 205—208° (P., Ch.). Löslich in warmem Eisessig, schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Benzol (P., Ch.). — Liefert beim Erwärmen mit Phosphorsäureanhydrid in Xylol Diphenylindon (de Fazi, *R. A. L.* [5] 24 I, 439; *G.* 45 I, 554). Durch Sättigen einer alkoh. Lösung mit Chlorwasserstoff erhält man Triphenylacrylsäureäthylester (de F.). Beim Erwärmen des Silbersalzes mit Äthyljodid in Alkohol entsteht eine bei 116—119° schmelzende Verbindung (de F.). — $AgC_{21}H_{17}O_3$. Weißer Niederschlag (P., Ch.).

4. γ-Oxy-β.γ.γ-triphenyl-propan-α-carbonsäure, γ-Oxy-β.γ.γ-triphenyl-buttersäure $C_{22}H_{20}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus ihrem Lacton (Syst. No. 2471) durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (Purdie, Arup, *Soc.* 97, 1539). — Flockiger Niederschlag. F: 140—145°. — Gibt beim Erhitzen auf 130° das Lacton zurück.

5. Oxy-carbonsäuren $C_{23}H_{22}O_3$.

1. ***δ-Oxy-α.β.δ-triphenyl-butan-α-carbonsäure, δ-Oxy-α.β.δ-triphenyl-n-valeriansäure*** $C_{23}H_{22}O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Aus α.β.δ-Triphenyl-δ-valerolacton (F: 174°) (Syst. No. 2471) durch Einw. von alkoh. Lauge (Meerwein, *J. pr.* [2] 97, 278). — Prismen mit 1 C_2H_6O (aus Alkohol). Schmilzt unscharf bei 155° unter Umwandlung in das Lacton (F: 174°).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Man läßt Benzalacetophenon mit Phenylacetaldehyd in Gegenwart von Natriummethylat in Methanol erst in der Kälte, dann bei 70° reagieren und behandelt das Reaktionsgemisch mit Wasser (Meerwein, *J. pr.* [2] 97, 271). — Nadeln (aus Alkohol oder aus Benzol + Petroläther). F: 143—143,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwerer in Eisessig, unlöslich in Petroläther. — Liefert beim Erhitzen im Vakuum auf 150° α.β.δ-Triphenyl-δ-valerolacton (F: 138—139°) (Syst. No. 2471). Bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung oder mit CrO_3 in Eisessig erhält man δ-Oxo-α.β.δ-triphenyl-n-valeriansäure (F: 186—187°).

2. ***δ-Oxy-β.γ.δ-triphenyl-butan-α-carbonsäure, δ-Oxy-β.γ.δ-triphenyl-n-valeriansäure*** $C_{23}H_{22}O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

a) δ-Oxy-β.γ.δ-triphenyl-n-valeriansäure vom Schmelzpunkt 140—145° (Zers.), α-Amarsäure. Diese Konstitution kommt der im *Hptw. Bd. VII, S. 849* als Amarsäure aufgeführten Verbindung zu (Meerwein, *J. pr.* [2] 97, 242). — *B.* Aus β-Phenyl-β-desyl-propionaldehyd durch Schütteln oder Erwärmen mit wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge (M., *J. pr.* [2] 97, 241). — Nadeln mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). F: 140—145° unter Umwandlung in das Lacton (F: 141°).

b) δ-Oxy-β.γ.δ-triphenyl-n-valeriansäure (aus β.γ-Diphenyl-γ-benzoyl-buttersäure vom Schmelzpunkt 240—241°), β-Amarsäure. *B.* Man reduziert β.γ-Diphenyl-γ-benzoyl-buttersäure (F: 240—241°) mit Natriumamalgam und Natronlauge und fällt die entstandene δ-Oxy-β.γ.δ-triphenyl-n-valeriansäure mit Salzsäure; zur Reindarstellung führt man die Säure durch Erhitzen im Vakuum in ihr Lacton über und behandelt dieses mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (Meerwein, *J. pr.* [2] 97, 243). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). — Geht bei 156° in das Lacton (F: 168—170°) über. Durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig erhält man β.γ-Diphenyl-γ-benzoyl-buttersäure (F: 240—241°).

6. ε-Oxy-β-methyl-γ.δ.ε-triphenyl-pentan-β-carbonsäure, δ-Oxy-α.α-dimethyl-β.γ.δ-triphenyl-n-valeriansäure $C_{25}H_{26}O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. Diese Konstitution kommt der im *Hptw. Bd. VII, S. 850* als Dimethylamarsäure aufgeführten Verbindung zu (Meerwein, *J. pr.* [2] 97, 242).

n) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_3$.

1. 9-[4-Oxy-phenyl]-fluoren-carbonsäure-(9), α-[4-Oxy-phenyl]-diphenylenessigsäure $C_{20}H_{14}O_3 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!>\!C(C_6H_4\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Diphenylenglykolsäure durch Kochen mit Phenol in Benzol bei Gegenwart von $SnCl_4$ (Bistrzycki, v. Weber, *B.* 43, 2497). — Blättchen mit 1 C_6H_6 (aus Benzol), Nadeln (aus verd. Alkohol).

Krystallisiert bisweilen aus Benzol ohne Krystallbenzol in Nadeln. Schmilzt benzolfrei bei 178° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Chloroform, schwer in Benzol, sehr wenig in Ligroin und Wasser. — Gibt beim Erhitzen auf 200° in einem Strom trockner Luft oder beim Kochen in Sodalösung 9-[4-Oxy-phenyl]-fluoren, beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat 9-[4-Acetoxy-phenyl]-fluoren. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe; beim Erhitzen der schwefelsauren Lösung auf 130—200° wird Kohlenoxyd abgespalten.

9-[4-Methoxy-phenyl]-fluoren-carbonsäure-(9), α-[4-Methoxy-phenyl]-diphenylenessigsäure $C_{21}H_{16}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C_{13}H_8\cdot CO_2H$. *B.* Aus Diphenylenglykolsäure und Anisol in siedendem Benzol bei Gegenwart von $SnCl_4$ (Bistrzycki, v. Weber, *B.* **43**, 2502). — Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 144—145° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, weniger löslich in Benzol. — Gibt beim Erhitzen auf 160° 9-[4-Methoxy-phenyl]-fluoren. Löslich in konz. Schwefelsäure mit bordeauxroter Farbe; beim Erhitzen der Lösung auf 190° wird Kohlenoxyd abgespalten.

2. **9-[4-Oxy-3-methyl-phenyl]-fluoren-carbonsäure-(9), α-[4-Oxy-3-methyl-phenyl]-diphenylenessigsäure** $C_{21}H_{16}O_3$ = $\begin{matrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{matrix}>C[C_6H_3(CH_3)\cdot OH]\cdot CO_2H$. *B.* Aus Diphenylenglykolsäure und o-Kresol in siedendem Benzol bei Gegenwart von $SnCl_4$ (Bistrzycki, v. Weber, *B.* **43**, 2500). — Prismen (aus Alkohol oder wäßr. Aceton). F: 183—184° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in siedendem Benzol. — Färbt sich an der Luft rötlich. Gibt beim Erhitzen auf 220° 9-[4-Oxy-3-methyl-phenyl]-fluoren, beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat 9-[4-Acetoxy-3-methyl-phenyl]-fluoren. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe; die schwefelsaure Lösung entwickelt beim Erhitzen auf 140—180° Kohlenoxyd.

o) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_3$.

4-Oxy-1-benzhydryl-naphthalin-carbonsäure-(3), 1-Oxy-4-benzhydryl-naphthoesäure-(2) $C_{24}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Oxy-4-[α-oxy-benzhydryl]-naphthoesäure-(2) durch Kochen mit Zinkstaub und 95%iger Essigsäure (Zaleska-Mazurkiewicz, Bistrzycki, *B.* **45**, 1435). — Täfelchen (aus Benzol). Zersetzt sich bei 207°. Sehr wenig löslich in Benzol, ziemlich schwer in siedendem Alkohol. — Schwer löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit grünlicher Farbe, die beim Erwärmen in Bräunlichgrün übergeht.

$CH(C_6H_5)_2$; $\cdot CO_2H$; OH

p) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-32}O_3$.

1. **Oxy-bis-diphenylyl-essigsäure, Bis-diphenylyl-glykolsäure** $C_{26}H_{20}O_3$ = $(C_6H_5\cdot C_6H_4)_2C(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus der grünen Mononatriumverbindung des Bis-diphenylyl-ketons durch Einw. von CO_2, neben Bis-diphenylyl-keton, oder als einziges Produkt bei der Einw. von CO_2 auf die blaue Dinatriumverbindung des Bis-diphenylyl-ketons (Schlenk, Appenrodt, Michael, Thal, *B.* **47**, 489). — F: 178—181°.

2. **2-Phenyl-4.6-distyryl-cyclohexen-(6)-ol-(2)-carbonsäure-(1)** $C_{28}H_{26}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot C(CH:CH\cdot C_6H_5)\\ CH_2 \text{———} C(C_6H_5)(OH)\end{matrix}>C\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Oxy-ζ-oxo-β-phenyl-δ-styryl-heptan-α-carbonsäure und Benzaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von Natronlauge bei Zimmertemperatur (Scholtz, *Ar.* **254**, 561). — Nadeln (aus Alkohol). F: 193°.

2-Phenyl-4-styryl-6-[3-nitro-styryl]-cyclohexen-(6)-ol-(2)-carbonsäure-(1) $C_{28}H_{25}O_5N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot C(CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\\ CH_2 \text{———} C(C_6H_5)(OH)\end{matrix}>C\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Oxy-ζ-oxo-β-phenyl-δ-styryl-heptan-α-carbonsäure und m-Nitro-benzaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von Natronlauge bei Zimmertemperatur (Scholtz, *Ar.* **254**, 562). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 204°.

3. **2-Phenyl-4-styryl-6-[4-methyl-styryl]-cyclohexen-(6)-ol-(2)-carbonsäure-(1)** $C_{30}H_{28}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot C(CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)}{CH_2 \text{———} C(C_6H_5)(OH)}>C \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Oxy-ζ-oxo-β-phenyl-δ-styryl-heptan-α-carbonsäure und p-Toluylaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von Natronlauge (SCHOLTZ, *Ar.* **254**, 561). — Prismen (aus Alkohol). F: 194°.

q) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-34}O_3$.

2-Phenyl-4-styryl-6-[β-styryl-vinyl]-cyclohexen-(6)-ol-(2)-carbonsäure-(1) $C_{31}H_{28}O_3 =$ $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot C(CH:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5)}{CH_2 \text{———} C(C_6H_5)(OH)}>C \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Oxy-ζ-oxo-β-phenyl-δ-styryl-heptan-α-carbonsäure und Zimtaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von Natronlauge (SCHOLTZ, *Ar.* **254**, 562). — Nadeln (aus Alkohol). F: 191°.

2. Oxy-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_4$.

Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{18}O_4$.

1. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexandiol-(3.4)-carbonsäure-(2), Dioxy-dihydro-α-cyclogeraniumsäure*** $C_{10}H_{18}O_4 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH) \cdot C(CH_3)(OH)}{CH_2 \text{———} C(CH_3)_2}>CH \cdot CO_2H$ *(S. 373).* F: 201—202° (WALLACH, *A.* **418**, 56).

2. ***1-Methyl-cyclopentandiol-(1.2 oder 1.5)-[α-isobuttersäure]-(3), α-[2.3(oder 3.4)-Dioxy-3-methyl-cyclopentyl]-isobuttersäure, Dioxy-dihydro-α-fencholensäure*** $C_{10}H_{18}O_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\text{——}CH_2}{HO \cdot (CH_3)C \cdot CH(OH)}>CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ oder $\genfrac{}{}{0pt}{}{HO \cdot HC \cdot CH_2}{HO \cdot (CH_3)C \cdot CH_2}>CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$.

Nitril $C_{10}H_{17}O_2N = (HO)_2C_5H_6(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$. *B.* Aus rechtsdrehendem α-Fenchonitril durch Oxydation mit 1%iger Permanganat-Lösung bei 0° (WALLACH, *A.* **379**, 208). — Prismen (aus Äther oder Essigester). F: 86°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Äther, Essigester und Ligroin. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat das Mononitril der 6-Oxo-2-methyl-heptan-dicarbonsäure-(2.3) oder 5-Oxo-2-methyl-hexan-carbonsäure-(2)-essigsäure-(3) (Ergw. Bd. III/IV, S. 285). Beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure erhält man eine bei 62—63° schmelzende Verbindung, die mit Semicarbazid ein bei 204—206° schmelzendes Produkt liefert.

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_4$.

1. **Oxy-carbonsäuren** $C_7H_6O_4$.

1. ***2.3-Dioxy-benzol-carbonsäure-(1), 2.3-Dioxy-benzoesäure, Brenzcatechin-carbonsäure-(3)*** $C_7H_6O_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 375).* *B.* Aus 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd durch Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf ca. 250° (RUPP, LINCK, *Ar.* **253**, 39). Aus 2-Oxy-3-methoxy-benzoesäure durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 150°, mit konz. Salzsäure im Rohr auf 140° oder mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,7) auf 110—120° (BAYER & Co., D. R. P. 281214; *C.* **1915** I, 180; *Frdl.* **12**, 683). Aus 2-Oxy-3-benzyloxy-benzoesäure durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,7) auf 100—110° (B. & Co.). — Wird durch siedendes Wasser nicht zersetzt; CO_2-Abspaltung beim Kochen mit Anilin: v. HEMMELMAYR, *M.* **34**, 368, 370.

(Formel: Benzolring mit CO_2H, ·OH, ·OH)

Gibt mit konz. Salpetersäure (D: 1,4) bei gewöhnlicher Temperatur hauptsächlich Oxalsäure (v. H., *M.* **34**, 816). Reduzierende Wirkung in Gegenwart von Eisensalzen: BAUDISCH, *B.* **51**, 799; *Bio. Z.* **92**, 189. Liefert bei der Einw. von 1 Mol Brom in Eisessig 5-Brom-2.3-dioxy-benzoesäure, bei der Einw. von mehr Brom 4.5-Dibrom-2.3-dioxy-benzoesäure (v. H., *M.* **33**, 972).

2-Oxy-3-methoxy-benzoesäure, 3-Methoxy-salicylsäure, Guajacol-carbonsäure-(3) $C_8H_8O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$ *(S. 376)*. *B.* Aus 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd durch Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 215° (RUPP, LINCK, *Ar.* **253**, 39). Aus 2-Benzolsulfonyloxy-3-methoxy-benzoesäure durch Erwärmen mit Natronlauge (R., L., *Ar.* **253**, 38). — Schmilzt wasserfrei bei 151° (KLEMENC, *M.* **35**, 97). Leicht löslich in siedendem Wasser und in organischen Lösungsmitteln (R., L.). Verteilung zwischen Wasser und Olivenöl bei 25°: BÖESEKEN, WATERMAN, *Akad. Amsterdam Versl.* **20** [1911], 565. — Verflüchtigt sich anscheinend schon bei längerem Erhitzen auf 100° (K.). Gibt beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 150°, mit konz. Salzsäure im Rohr auf 140° oder mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,7) auf 110—120° 2.3-Dioxy-benzoesäure (BAYER & Co., D. R. P. 281214; *C.* **1915** I, 180; *Frdl.* **12**, 683). Gibt mit 8%iger Salpetersäure im Rohr bei 48° oder mit rauchender Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig bei 0° 5-Nitro-2-oxy-3-methoxy-benzoesäure (K.). — $AgC_8H_7O_4$ (R., L.).

2.3-Dimethoxy-benzoesäure, Veratrol-carbonsäure-(3) $C_9H_{10}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.3-Dimethoxy-benzaldehyd durch Oxydation mit Permanganat (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **105**, 2383), durch Kochen mit wäßr. Kalilauge (P., R.) oder durch Einw. von alkoh. Kalilauge bei Zimmertemperatur (DOUETTEAU, *Bl.* [4] **11**, 653). — Prismen (aus Wasser). F: 122° (P., R.). — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,25) 5-Nitro-2.3-dimethoxy-benzoesäure (CAIN, SIMONSEN, *Soc.* **105**, 159).

3-Methoxy-2-allyloxy-benzoesäure $C_{11}H_{12}O_4 = CH_2{:}CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Methoxy-2-allyloxy-benzoesäuremethylester durch Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge (CLAISEN, *A.* **418**, 116). — Nädelchen (aus Benzol + Benzin oder 50%iger Ameisensäure). F: 65°. — Gibt beim Erhitzen auf ca. 250° 2-Oxy-3-methoxy-1-allyl-benzol und wenig 6-Oxy-5-methoxy-3-allyl-benzoesäure.

2-Oxy-3-benzyloxy-benzoesäure $C_{14}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Brenzcatechinmonobenzyläthers, die aus Brenzcatechin und Benzylbromid in alkoh. Natronlauge neben Brenzcatechindibenzyläther entsteht (vgl. SCHIFF, PELLIZZARI, *A.* **221**, 378), durch Einw. von CO_2 unter Druck in der Hitze (BAYER & Co., D. R. P. 281214; *C.* **1915** *I*, 180; *Frdl.* **12**, 684). — Nadeln. F: 160—163°. — Liefert beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,7) auf 100—110° 2.3-Dioxy-benzoesäure.

2.3-Diacetoxy-benzoesäure $C_{11}H_{10}O_6 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.3-Dioxy-benzoesäure durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 100—110° (BAYER & Co., D. R. P. 287960; *C.* **1915** II, 1161; *Frdl.* **12**, 684). — Krystalle (aus Alkohol). F: 148—150°. — Antipyretische Wirkung: B. & Co.

2.3-Dipropionyloxy-benzoesäure $C_{13}H_{14}O_6 = (C_2H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.3-Dioxy-benzoesäure durch Erhitzen mit Propionsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure auf 110° (BAYER & Co., D. R. P. 287960; *C.* **1915** II, 1161; *Frdl.* **12**, 685). — Krystalle (aus Benzol). F: 95°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in Benzol.

2.3-Bis-acetylglykolyloxy-benzoesäure $C_{15}H_{14}O_{10} = (CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.3-Dioxy-benzoesäure und Acetylglykolsäurechlorid in Benzol bei Gegenwart von Dimethylanilin (BAYER & Co., D. R. P. 287960; *C.* **1915** II, 1161; *Frdl.* **12**, 684). — Krystallinisches Pulver (aus Methanol). F: 144—145°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in Benzol.

2.3-Dioxy-benzoesäuremethylester, Brenzcatechin-carbonsäure-(3)-methylester $C_8H_8O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. F: 76—79° (BAYER & Co., D. R. P. 281214; *C.* **1915** I, 180; *Frdl.* **12**, 683).

2-Oxy-3-methoxy-benzoesäuremethylester, 3-Methoxy-salicylsäuremethylester $C_9H_{10}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 376)*. *B.* Aus 2-Oxy-3-methoxy-benzoesäure durch Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure (CLAISEN, *A.* **418**, 116) oder methylalkoholischer Salzsäure (RUPP, LINCK, *Ar.* **253**, 38). — F: 67—68° (R., L.), 66—66,5° (CL.).

2.3-Dimethoxy-benzoesäuremethylester, Veratrol-carbonsäure-(3)-methylester $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 376)*. *B.* Aus 2.3-Dimethoxy-benzoesäure durch Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **105**, 2384). — F: 47° (P., R.), 46,5° (DOUETTEAU, *Bl.* [4] **11**, 653).

3-Methoxy-2-allyloxy-benzoesäuremethylester $C_{12}H_{14}O_4 = CH_2{:}CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-3-methoxy-benzoesäuremethylester durch Kochen

mit Allylbromid, Kaliumcarbonat und Kaliumjodid in Methyläthylketon (CLAISEN, *A.* **418**, 116). — Gelbliches Öl. Kp_8: 165—167°; geht bei der Destillation im Vakuum teilweise, beim Erhitzen auf 200° vollständig in 6-Oxy-5-methoxy-3-allyl-benzoesäuremethylester über.

3-Methoxy-2-acetoxy-benzoesäuremethylester $C_{11}H_{12}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-3-methoxy-benzoesäuremethylester durch Einw. von Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (KLEMENC, *M.* **35**, 97). — Krystalle (aus Methanol). F: 62—63°. Kp_{24}: 193°. — Gibt beim Behandeln mit roter rauchender Salpetersäure in der Kälte und nachfolgenden Verseifen 4.6-Dinitro-2-oxy-3-methoxy-benzoesäure.

2.3-Diacetoxy-benzoesäuremethylester $C_{12}H_{12}O_6 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. F: 49—50° (BAYER & Co., D. R. P. 281214; *C.* **1915** I, 180; *Frdl.* **12**, 683).

2.3-Dioxy-benzamid, Brenzcatechin-carbonsäure-(3)-amid $C_7H_7O_3N = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot NH_2$. F: 175° (BAYER & Co., D. R. P. 281214; *C.* **1915** I, 180; *Frdl.* **12**, 683).

5-Brom-2.3-dioxy-benzoesäure, 5-Brom-brenzcatechin-carbonsäure-(3) $C_7H_5O_4Br = (HO)_2C_6H_2Br\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.3-Dioxy-benzoesäure durch Einw. von 1 Mol Brom in Eisessig (v. HEMMELMAYR, *M.* **33**, 972; **34**, 374). — Krystallisiert aus Wasser in wasserhaltigen Prismen vom Schmelzpunkt 187°, die bei längerem Kochen mit Wasser in Nadeln vom Schmelzpunkt 215° übergehen. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Benzol und kaltem Wasser. — Spaltet beim Kochen mit Wasser sehr langsam CO_2 ab. — Gibt mit wäßr. Eisenchlorid-Lösung eine blaue Färbung. — $Ba(C_7H_4O_4Br)_2 + H_2O$.

4.5-Dibrom-2.3-dioxy-benzoesäure, 5.6-Dibrom-brenzcatechin-carbonsäure-(3) $C_7H_4O_4Br_2 = (HO)_2C_6HBr_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.3-Dioxy-benzoesäure und Brom in Eisessig (v. HEMMELMAYR, *M.* **33**, 974). — Nadeln mit 2 H_2O (aus verd. Alkohol). F: 241° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser, schwerer in Eisessig, sehr wenig in Benzol. — Beständig gegen siedendes Wasser. — Gibt mit wäßr. Eisenchlorid-Lösung eine blaue Färbung. — $Ba(C_7H_3O_4Br_2)_2 + 3H_2O$. Nädelchen.

4.5-Dibrom-2.3-dioxy-benzoesäuremethylester, 5.6-Dibrom-brenzcatechin-carbonsäure-(3)-methylester $C_8H_6O_4Br_2 = (HO)_2C_6HBr_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.5-Dibrom-2.3-dioxy-benzoesäure durch Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure (v. HEMMELMAYR, *M.* **33**, 975). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 156—157°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig in der Kälte, sehr leicht löslich in der Wärme, sehr wenig in Wasser. — Gibt mit wäßr. Eisenchlorid-Lösung eine grüne Färbung.

4-Nitro-3-oxy-2-methoxy-benzoesäure (?) $C_8H_7O_6N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(OH)(NO_2)\cdot CO_2H$ (?). *B.* Entsteht anscheinend neben 4-Nitro-2.3-dimethoxy-benzoesäure bei der Verseifung von 4-Nitro-2.3-dimethoxy-benzoesäureäthylester (CAIN, SIMONSEN, SMITH, *Soc.* **105**, 1341). — Blättchen (aus Wasser). F: 186—187°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ag_2C_8H_5O_6N$. Orangeroter Niederschlag.

4-Nitro-2.3-dimethoxy-benzoesäure $C_9H_9O_6N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CO_2H$.

a) Präparat von Majima, Okazaki. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-2.3-dimethoxy-toluol mit Permanganat und Kaliumcarbonatlösung (MAJIMA, OKAZAKI, *B.* **49**, 1494). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 94—95°.

b) Präparat von Cain, Simonsen, Smith. *B.* Bei der Oxydation von Nitrosantalin-dimethyläther (Syst. No. 4865) mit 5%iger Kaliumpermanganat-Lösung (CAIN, SIMONSEN, SMITH, *Soc.* **105**, 1339). — Farblose Prismen (aus Essigester). F: 215—216°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser. — $AgC_9H_8O_6N$. Weißer Niederschlag.

4-Nitro-2.3-dimethoxy-benzoesäureäthylester $C_{11}H_{13}O_6N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 4-Nitro-2.3-dimethoxy-benzoesäure (F: 215—216°) und Äthyljodid (CAIN, SIMONSEN, SMITH, *Soc.* **105**, 1340). — Nadeln (aus Alkohol). F: 142—143°.

5-Nitro-2-oxy-3-methoxy-benzoesäure $C_8H_7O_6N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(OH)(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Oxy-3-methoxy-benzoesäure durch Einw. von 8%iger Salpetersäure im Rohr bei 48° oder von rauchender Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig bei 0° (KLEMENC, *M.* **35**, 98). — Nadeln (aus Wasser). F: 227° (Zers.). — Gibt beim Kochen mit Anilin 5-Nitro-guajacol. — Gibt mit wäßr. Eisenchlorid-Lösung eine rotbraune Färbung. — Ammoniumsalz. Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser. — $KC_8H_6O_6N$. Orangefarben (K.).

5-Nitro-2.3-dimethoxy-benzoesäure $C_9H_9O_6N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Nitro-2.3-dimethoxy-toluol durch Oxydation mit Permanganat in sodaalkalischer Lösung (CAIN, SIMONSEN, *Soc.* **105**, 159). Aus 2.3-Dimethoxy-benzoesäure durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,25) (C., S.). Man kocht das Nitril (S. 176) mit Barytwasser; die neben geringen Mengen 5-Nitro-2.3-dimethoxy-benzoesäure entstehende Säure wird in die Kaliumverbindung übergeführt und mit Dimethylsulfat behandelt (GIBSON, SIMONSEN, RAU, *Soc.* **111**, 77). — Nadeln (aus Wasser). F: 174—175°.

5-Nitro-2.3-dimethoxy-benzoesäuremethylester $C_{10}H_{11}O_6N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Methanol). F: 76—77° (GIBSON, SIMONSEN, RAU, *Soc.* **111**, 77).

5-Nitro-2.3-dimethoxy-benzoesäureäthylester $C_{11}H_{13}O_6N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 5-Nitro-2.3-dimethoxy-benzoesäure durch Einw. von Äthyljodid (CAIN, SIMONSEN, *Soc.* **105**, 160). — Nadeln (aus Alkohol). F: 79°.

5-Nitro-2.3-dimethoxy-benzonitril $C_9H_8O_4N_2 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CN$. *B.* Aus diazotiertem 5-Nitro-3-amino-brenzcatechindimethyläther durch Erhitzen mit Kaliumkupfercyanür (GIBSON, SIMONSEN, RAU, *Soc.* **111**, 76). — Bräunliche Nadeln (aus verd. Methanol). F: ca. 127—128°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

6-Nitro-2.3-dimethoxy-benzoesäure $C_9H_9O_6N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CO_2H$ *(S. 376)*. *B.* Aus 6-Nitro-2.3-dimethoxy-toluol (CAIN, SIMONSEN, *Soc.* **105**, 161) oder 6-Nitro-2.3-dimethoxy-benzaldehyd (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **105**, 2390) durch Oxydation mit Permanganat in sodaalkalischer Lösung. — F: 184—185° (korr.) (GIBSON, SIMONSEN, RAU, *Soc.* **111**, 78).

6-Nitro-2.3-dimethoxy-benzoesäuremethylester $C_{10}H_{11}O_6N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 376)*. *B.* Aus 6-Nitro-2.3-dimethoxy-benzoesäure durch Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **105**, 2391). — Nadeln (aus Methanol). F: 81° (P., R.), 78—79° (GIBSON, SIMONSEN, RAU, *Soc.* **111**, 78).

4.6-Dinitro-2-oxy-3-methoxy-benzoesäure $C_8H_6O_8N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H(OH)(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Methoxy-2-acetoxy-benzoesäuremethylester durch Einw. von roter, rauchender Salpetersäure in der Kälte; man verseift den entstandenen Methylester mit Kalilauge (KLEMENC, *M.* **35**, 100). — Blättchen (aus Wasser). F: 195° (teilweise Zersetzung).

5.6-Dinitro-2.3-dimethoxy-benzoesäure $C_9H_8O_8N_2 = (CH_3\cdot O)_2C_6H(NO_2)_2\cdot CO_2H$ *(S. 376)*. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: WEGSCHEIDER, *M.* **37**, 243. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4,6\times10^{-3}$ (W.). — Gibt beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad 3.4.5-Trinitro-veratrol (KLEMENC, *M.* **32**, 458).

2. ***2.4-Dioxy-benzol-carbonsäure-(1), 2.4-Dioxy-benzoesäure, Resorcin-carbonsäure-(4), β-Resorcylsäure*** $C_7H_6O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO_2H$ *(S. 377)*. Die von „β-Resorcylsäure" abgeleiteten Namen werden nach nebenstehendem Schema beziffert. — *B.* In sehr geringer Menge beim Kochen von Resorcin mit $KHCO_3$ in Anilin, o-Toluidin oder Diphenylamin im CO_2-Strom (v. HEMMELMAYR, *M.* **38**, 87). Beim Behandeln von Resorcin mit Äthylmagnesiumjodid in Äther und Umsetzen des Reaktionsproduktes mit CO_2 bei 250—270° (ODDO, *G.* **41** I, 271). Aus 4.6-Dioxy-benzol-dicarbonsäure-(1.3) durch Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 100° (WAITZ, *M.* **32**, 432). — *Darst.* Man kocht Resorcin mit ca. der fünffachen Menge $KHCO_3$ oder $NaHCO_3$ und der zehnfachen Menge Wasser unter Einleiten von Kohlendioxyd (Organic Syntheses **10** [New York 1930], S. 94; CLIBBENS, NIERENSTEIN, *Soc.* **107**, 1493; vgl. v. H.). — Verteilung zwischen Wasser und Olivenöl bei 25°: BÖESEKEN, WATERMAN, *Akad. Amsterdam Versl.* **20** [1911], 565. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen zwischen 0° und 65°: WIGHTMAN, JONES, *Am.* **46**, 93; **48**, 343; KENDALL, *C.* **1914** I, 842. Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol bei 15°, 25° und 35°: WIGHTMAN, WIESEL, JONES, *Am. Soc.* **36**, 2253. Elektrische Leitfähigkeit des Natriumsalzes in Wasser zwischen 0° und 65°: WIG., J., *Am.* **46**, 68; **48**, 324. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5,16\times10^{-4}$ (K.), $4,9—5,2\times10^{-4}$ (WIG., J., *Am.* **46**, 94). Beschleunigung der Zersetzung von Diazoessigester durch β-Resorcylsäure: PANIKER, STIASNY, *Soc.* **99**, 1823. — β-Resorcylsäure wird durch 1-stdg. Kochen mit Wasser unter Abspaltung von CO_2 zu ca. 50% zersetzt; CO_2-Abspaltung beim Kochen mit Säuren, Salzlösungen oder Phenol: v. HEMMELMAYR, *M.* **34**, 371; **36**, 299. Bei mehrstündigem Erhitzen des Lithiumsalzes, des Natriumsalzes und des Kaliumsalzes im Wasserstoffstrom auf 200° erhält man CO_2, Resorcin, 4.6-Dioxy-benzol-dicarbonsäure-(1.3) und andere Produkte (MRAZEK, *M.* **38**, 213). β-Resorcylsäure gibt mit Ammoniumcarbonat-Lösung im Rohr bei 130° 4.6-Dioxy-benzol-dicarbonsäure-(1.3) (WAITZ). Geschwindigkeit der Veresterung durch Alkohol bei 25°: WIGHTMAN, WIESEL, JONES, *Am. Soc.* **36**, 2255. Gibt mit Borsäuretrimethylester eine Verbindung, die sich bei 220° gelb färbt und in Benzol und Chloroform unlöslich ist (COHN, *P. C. H.* **52**, 484). Liefert bei der Einw. von 2 Mol Dimethylsulfat in alkal. Lösung und nachfolgenden Verseifung 4-Methyläther-β-resorcylsäure (GOMBERG, JOHNSON, *Am. Soc.* **39**, 1687; vgl. TAMBOR, *B.* **43**, 1888). {Gibt ..... mit Chlorameisensäuremethylester .... nur O^4-Carbomethoxy-β-resorcylsäure (E. FISCHER, *B.* **42**, 215, 224}; vgl. jedoch F., FREUDENBERG, *A.* **384**, 234).

CO_2H — Ring mit Bezifferung 1 (oben, CO_2H), 2 ($\cdot OH$), 3, 4 (unten, OH), 5, 6

S. 378, Z. 27 v. o. statt „Soc. 87" lies „Soc. 85".

Verbindung von β-Resorcylsäure mit Chinon $C_{20}H_{16}O_{10} = 2\ C_7H_6O_4 + C_6H_4O_2$. *B.* Aus β-Resorcylsäure und Chinon in Äther + Petroläther (SIEGMUND, *J. pr.* [2] **92**, 363). Zinnoberrote Prismen, die bei 137° farblos, bei weiterem Erhitzen schwarz werden. — $NH_4C_7H_5O_4$. Rosa Pulver. Löslich in Methanol und Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Aceton; zersetzt sich beim Erwärmen (MCMASTER, WRIGHT, *Am. Soc.* **40**, 685).

4-Oxy-2-methoxy-benzoesäure, 2-Methyläther-β-resorcylsäure $C_8H_8O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$ *(S. 378)*. *B.* Aus 2-Methyläther-O⁴-carbomethoxy-β-resorcylsäuremethylester durch Einw. von verd. Natronlauge bei 25° (E. FISCHER, PFEFFER, *A.* **389**, 206). Aus 2-Methoxy-4-benzoyloxy-benzoesäuremethylester durch Verseifen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei 30° (BERGMANN, DANGSCHAT, *B.* **52**, 383). — Blätter (aus Wasser). Zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei 187—189° (korr.) (B., D.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, ziemlich wenig löslich in Äther, sehr wenig in Benzol, Ligroin und Chloroform (F., PF.). — Gibt mit wäßr. Eisenchlorid-Lösung eine rotbraune Färbung (F., PF.; B., D.).

2-Oxy-4-methoxy-benzoesäure, 4-Methyläther-β-resorcylsäure, 4-Methoxy-salicylsäure $C_8H_8O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$ *(S. 379)*. *B.* Aus β-Resorcylsäure durch Behandeln mit 2 Mol Dimethylsulfat und Natronlauge und nachfolgendes Verseifen (GOMBERG, JOHNSON, *Am. Soc.* **39**, 1687). Aus 4-Methoxy-2-acetoxy-benzoesäuremethylester durch Verseifen mit Natronlauge bei 30° (BERGMANN, DANGSCHAT, *B.* **52**, 381). Aus 4-Methoxy-2-benzoyloxy-benzoesäuremethylester durch Verseifen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei 30° (B., D., *B.* **52**, 379). — F: 157° (G., J.), ca. 161° (korr.) (Zers.) (B., D.).

2.4-Dimethoxy-benzoesäure, Dimethyläther-β-resorcylsäure $C_9H_{10}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$ *(S. 379)*. *B.* Aus β-Resorcylsäure durch zweimalige Einw. von Dimethylsulfat in alkal. Lösung und nachfolgendes Verseifen (TAMBOR, *B.* **43**, 1888).

4-Oxy-2-acetoxy-benzoesäure $C_9H_8O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.4-Diacetoxy-benzoesäure durch Einw. von 2 Mol Natronlauge bei Zimmertemperatur (BERGMANN, DANGSCHAT, *B.* **52**, 380). — Blätter (aus Aceton + Benzol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 167—168° (korr.) (Zers.). Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Aceton und heißem Wasser, löslich in Essigester, sehr wenig löslich in heißem Benzol und Chloroform. — Gibt mit Eisenchlorid eine braune Färbung.

4-Methoxy-2-acetoxy-benzoesäure $C_{10}H_{10}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ *(S. 380)*. *B.* Aus 4-Methyläther-β-resorcylsäure durch Einw. von Acetylchlorid in Pyridin (CLIBBENS, NIERENSTEIN, *Soc.* **107**, 1494). — F: 145—147°.

2.4-Diacetoxy-benzoesäure, Diacetyl-β-resorcylsäure $C_{11}H_{10}O_6 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Resorcylsäure durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid auf dem Wasserbad (BERGMANN, DANGSCHAT, *B.* **52**, 379). — Mikroskopische Prismen (aus Chloroform + Tetrachlorkohlenstoff). F: 136—138° (korr.). Leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in Essigester und Methanol, weniger löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, sehr wenig löslich in Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther. — Gibt bei Einw. von 2 Mol Natronlauge bei Zimmertemperatur 4-Oxy-2-acetoxy-benzoesäure.

4-Oxy-2-benzoyloxy-benzoesäure $C_{14}H_{10}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Benzoyloxy-4-[carbomethoxy-oxy]-benzoesäure durch Einw. von verd. Ammoniak bei Zimmertemperatur (BERGMANN, DANGSCHAT, *B.* **52**, 378). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 160—161° (korr.). Leicht löslich in Aceton, Methanol und Alkohol, löslich in Äther, schwer löslich in heißem Wasser, Chloroform und heißem Benzol. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine braune Färbung.

2-Oxy-4-benzoyloxy-benzoesäure $C_{14}H_{10}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Acetoxy-4-benzoyloxy-benzoesäure durch Erhitzen mit Essigsäure und Salzsäure auf 90—95° (BERGMANN, DANGSCHAT, *B.* **52**, 382). — Nadeln (aus Eisessig). F: 193—194° (korr.). Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Aceton und Äther, löslich in Chloroform und Eisessig, schwer löslich in Benzol und Wasser. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine violette Färbung.

2-Acetoxy-4-benzoyloxy-benzoesäure $C_{16}H_{12}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Man setzt 4-Oxy-2-acetoxy-benzoesäure mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Pyridin in Chloroform um, löst das Reaktionsgemisch in Aceton und behandelt mit Kaliumbicarbonat-Lösung (BERGMANN, DANGSCHAT, *B.* **52**, 381). — Nadeln oder Prismen (aus Benzol). F: 148—149° (korr.). Leicht löslich in Aceton, Methanol, Alkohol, Äther und warmem Chloroform, schwer in Benzol, sehr wenig in Petroläther. — Beim Erhitzen mit Eisessig + Salzsäure auf 90—95° entsteht 2-Oxy-4-benzoyloxy-benzoesäure.

2-Benzoyloxy-4-[carbomethoxy-oxy]-benzoesäure $C_{16}H_{12}O_7 = CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus O⁴-Carbomethoxy-β-resorcylsäure *(Hptw., S. 380)* durch Einw. von Benzoylchlorid bei Gegenwart von Pyridin in Chloroform und Behandlung des

Reaktionsgemisches in Aceton mit Kaliumbicarbonat-Lösung (BERGMANN, DANGSCHAT, *B.* **52**, 376). — Nadeln (aus Benzol). F: ca. 148—149° (korr.) bei raschem Erhitzen. Leicht löslich in Aceton, löslich in Methanol, Alkohol, Chloroform und Benzol, sehr wenig löslich in heißem Wasser und Petroläther. — Bei der Einw. von verd. Ammoniak erhält man 4-Oxy-2-benzoyl-oxy-benzoesäure.

2.4-Dioxy-benzoesäuremethylester, β-Resorcylsäuremethylester $C_8H_8O_4$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Resorcylsäure durch Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure (BAEYER, *A.* **372**, 85). — Krystalle (aus Benzol). F: 117—118° (B.). — Geht durch Erwärmen mit Benzotrichlorid auf 75° in Gegenwart von Zinkchlorid und Toluol und Verseifung des entstandenen Esters in die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2626) über (BAYER & Co., D. R. P. 293185; *C.* **1916** II, 292; *Frdl.* **13**, 344).

HO—, HO_2C—, —O—, $C(C_6H_5)$=, =O, —CO_2H

2-Oxy-4-methoxy-benzoesäuremethylester, 4-Methyläther-β-resorcylsäuremethylester, 4-Methoxy-salicylsäuremethylester $C_9H_{10}O_4$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (*S. 381*). *B.* Durch Spaltung des in den Wurzeln und Blüten von Primula officinalis vorkommenden Glucosids Primverin mit verd. Säuren oder Primverase (GORIS, MASCRÉ, VISCHNIAC, *C.* **1913** I, 310; G., V., *Bl.* [4] **27**, 265).

4-Methoxy-2-acetoxy-benzoesäuremethylester $C_{11}H_{12}O_5$ = $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Oxy-2-acetoxy-benzoesäure und überschüssigem Diazomethan in Äther (BERGMANN, DANGSCHAT, *B.* **52**, 380). — Mikroskopische Prismen (aus verd. Methanol). F: 56—57°. Leicht löslich außer in Petroläther und Wasser. — Wird durch Natronlauge bei 30° zu 4-Methyläther-β-resorcylsäure verseift.

4-Methoxy-2-benzoyloxy-benzoesäuremethylester $C_{16}H_{14}O_5$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Oxy-2-benzoyloxy-benzoesäure und überschüssigem Diazomethan in Aceton + Äther (BERGMANN, DANGSCHAT, *B.* **52**, 378). — Nadeln oder Prismen (aus Methanol). F: 69—70°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton, löslich in Äther, Methanol und Alkohol. — Wird durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30° zu 4-Methyläther-β-resorcylsäure verseift.

2-Methoxy-4-benzoyloxy-benzoesäuremethylester $C_{16}H_{14}O_5$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-4-benzoyloxy-benzoesäure und überschüssigem Diazomethan in Aceton + Äther (BERGMANN, DANGSCHAT, *B.* **52**, 382). — Nadeln (aus Methanol). F: 78—80°. Leicht löslich. — Wird durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30° zu 2-Methyläther-β-resorcylsäure verseift.

2-Methoxy-4-[carbomethoxy-oxy]-benzoesäuremethylester, 2-Methyläther-O[4]-carbomethoxy-β-resorcylsäuremethylester $C_{11}H_{12}O_6$ = $CH_3\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus O[4]-Carbomethoxy-β-resorcylsäure und Diazomethan in Äther, zunächst unter Kühlung, dann bei 25° (E. FISCHER, PFEFFER, *A.* **389**, 205). — Stäbchen (aus Äther + Petroläther). F: 64—65° (korr.). Sehr leicht löslich in Aceton, Essigester, Benzol und Chloroform, leicht in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin und Wasser.

2-Oxy-4-methoxy-benzoesäureäthylester, 4-Methyläther-β-resorcylsäureäthylester, 4-Methoxy-salicylsäureäthylester $C_{10}H_{12}O_4$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Sättigen einer alkoh. Lösung von 2-Oxy-4-methoxy-benzoesäure mit Chlorwasserstoff (GOMBERG, JOHNSON, *Am. Soc.* **39**, 1687). — Kp: 272—274°.

2.4-Dioxy-benzoesäure-[4-nitro-benzylester], β-Resorcylsäure-[4-nitro-benzylester] $C_{14}H_{11}O_6N$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 2.4-Dioxy-benzoesäure durch Kochen mit p-Nitro-benzylbromid in verd. Alkohol (LYONS, REID, *Am. Soc.* **39**, 1735). — F: 189°.

2.4-Bis-[carbomethoxy-oxy]-benzoesäure-[2-nitro-4-carboxy-phenylester], Di-carbomethoxy-β-resorcylsäure-[2-nitro-4-carboxy-phenylester] $C_{18}H_{13}O_{12}N$ = $(CH_3\cdot O\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Dicarbomethoxy-β-resorcylsäure-chlorid und 3-Nitro-4-oxy-benzoesäure in alkal. Lösung (FRANCIS, NIERENSTEIN, *A.* **382**, 210). — Nadeln (aus Alkohol). F: 172° (Zers.).

4-Oxy-2-[2.4-dioxy-benzoyloxy]-benzoesäure, Di-β-resorcylsäure $C_{14}H_{10}O_7$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-[2-Oxy-4-(carbomethoxy-oxy)-benzoyloxy]-4-[carbomethoxy-oxy]-benzoesäure durch Einw. von verd. Ammoniak in Wasserstoff-Atmosphäre bei 20° (E. FISCHER, FREUDENBERG, *A.* **384**, 233). — Wasserhaltige Nädelchen (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei raschem Erhitzen bei ca. 215° (korr.) (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, löslich in Äther, sehr wenig löslich in Benzol und Ligroin. — Gibt mit wäßr. Eisenchlorid-Lösung eine violettrote Färbung.

2 - [2 - Oxy - 4 - (carbomethoxy - oxy) - benzoyloxy] - 4 - [carbomethoxy - oxy]-benzoesäure, „Dicarbomethoxy - di - β - resorcylsäure" $C_{18}H_{14}O_{11} = CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Man kocht O[4]-Carbomethoxy-β-resorcylsäure mit Phosphortrichlorid, löst das Reaktionsprodukt in Benzol und behandelt die Lösung mit O[4]-Carbomethoxy-β-resorcylsäure und Dimethylanilin bei 20° (E. FISCHER, FREUDENBERG, *A.* **384**, 231). — Krystalle (aus Benzol). F: 163—164° (korr.). Leicht löslich in Aceton und Essigester, löslich in Chloroform und Alkohol, schwer löslich in Äther, sehr wenig in Ligroin und siedendem Wasser. — Liefert bei der Einw. von verd. Ammoniak in Wasserstoff-Atmosphäre bei 20° 4-Oxy-2-[2.4-dioxy-benzoyloxy]-benzoesäure. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine rote Färbung.

4-Methoxy-2-acetoxy-benzoylchlorid $C_{10}H_9O_4Cl = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot COCl$. *B.* Aus 4-Methoxy-2-acetoxy-benzoesäure durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid (CLIBBENS, NIERENSTEIN, *Soc.* **107**, 1494). — Nadeln (aus Petroläther). F: 81—82°. — Behandelt man 4-Methoxy-2-acetoxy-benzoylchlorid mit Diazomethan in Äther und destilliert das Reaktionsprodukt unter vermindertem Druck, so erhält man 6-Methoxy-cumaranon.

3 - Brom - 2.4 - dioxy - benzoesäure, 3 - Brom - β - resorcylsäure $C_7H_5O_4Br = (HO)_2C_6H_2Br \cdot CO_2H$. *B.* Aus diazotierter 3-Brom-5-amino-2.4-dioxy-benzoesäure durch Einw. von alkal. Zinnchlorür-Lösung (v. HEMMELMAYR, *M.* **35**, 4). — Braune oder gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 202°. Wird durch 1-stdg. Kochen mit Wasser zu ca. 50% unter CO_2-Abspaltung zersetzt. — Gibt mit wäßr. Eisenchlorid-Lösung eine rotviolette Lösung.

5 - Brom - 2.4 - dioxy - benzoesäure, 5 - Brom - β - resorcylsäure $C_7H_5O_4Br = (HO)_2C_6H_2Br \cdot CO_2H$ (im *Hptw.*, *S. 382* als 3 (oder 5)-Brom-2.4-dioxy-benzoesäure bezeichnet). *B.* Aus β-Resorcylsäure und 1 Mol Brom in Eisessig (v. HEMMELMAYR, *M.* **33**, 976). — Mikroskopische Prismen. F: 212°[1]). Sehr wenig löslich in Wasser. — Wird durch 1-stdg. Kochen mit Wasser zu einem geringen Teil unter CO_2-Abspaltung zersetzt (v. H., *M.* **33**, 977; **34**, 374).

3.5-Dibrom-2.4-dioxy-benzoesäure, 3.5-Dibrom-β-resorcylsäure $C_7H_4O_4Br_2 = (HO)_2C_6HBr_2 \cdot CO_2H$ *(S. 382)*. *B.* Aus β-Resorcylsäure und 3 Mol Brom in Eisessig (v. HEMMELMAYR, *M.* **33**, 977). — F: 220°. — Wird durch 1-stdg. Kochen mit Wasser fast vollständig unter CO_2-Abspaltung zersetzt (v. H., *M.* **33**, 978; **34**, 375). Liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,4) 2-Brom-4.6-dinitro-resorcin (v. H., *M.* **33**, 981).

3.5-Dibrom-4(oder 2)-oxy-2(oder 4)-acetoxy-benzoesäure $C_9H_6O_5Br_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6HBr_2(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-2.4-diacetoxy-benzoesäure durch Kochen mit Wasser oder durch Behandeln mit Ammoniak-Lösung (v. HEMMELMAYR, *M.* **33**, 979). — Nadeln (aus Wasser). F: 195°.

3.5-Dibrom-2.4-diacetoxy-benzoesäure $C_{11}H_8O_6Br_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6HBr_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-β-resorcylsäure durch Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (v. HEMMELMAYR, *M.* **33**, 978). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 165°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in kaltem Wasser. — Gibt bei der Einw. von siedendem Wasser oder Ammoniak-Lösung 3.5-Dibrom-4(oder 2)-oxy-2(oder 4)-acetoxy-benzoesäure.

5 - Nitro - 2.4 - dioxy - benzoesäure, 5 - Nitro - β - resorcylsäure $C_7H_5O_6N = (HO)_2C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2H$ *(S. 382)*. Wird durch 1-stdg. Kochen mit Wasser nicht angegriffen (v. HEMMELMAYR, *M.* **33**, 987). Gibt mit Brom in Eisessig 3-Brom-5-nitro-2.4-dioxy-benzoesäure (v. H., *M.* **33**, 981).

3 - Brom - 5 - nitro - 2.4 - dioxy - benzoesäure, 3 - Brom - 5 - nitro - β - resorcylsäure $C_7H_4O_6NBr = (HO)_2C_6HBr(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Nitro-β-resorcylsäure und Brom in Eisessig (v. HEMMELMAYR, *M.* **33**, 981). — Gelbe Nadeln mit 2 H_2O (aus verd. Alkohol). F: 242° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Benzol. — Wird durch 1-stdg. Kochen mit Wasser kaum angegriffen (v. H., *M.* **33**, 984; **34**, 379). — Gibt mit wäßr. Eisenchlorid-Lösung eine rote Färbung. — $(NH_4)_2C_7H_2O_6NBr$. Orangerote Prismen (v. H., *M.* **33**, 985). — $Ag_2C_7H_2O_6NBr$ + aq. Orangeroter, undeutlich krystallinischer Niederschlag. Färbt sich bei 160° dunkel (v. H., *M.* **33**, 983). — $Ba(C_7H_3O_6NBr)_2 + 6H_2O$. Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (v. H., *M.* **33**, 982).

3 - Brom - 5 - nitro - 4(oder 2) - oxy - 2(oder 4) - acetoxy - benzoesäure $C_9H_6O_7NBr = (CH_3 \cdot CO \cdot O)(HO)C_6HBr(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Brom-5-nitro-β-resorcylsäure durch Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid (v. HEMMELMAYR, *M.* **33**, 984). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 182° (Zers.). — Beim Kochen mit Wasser findet langsame CO_2-Abspaltung unter gleichzeitiger Verseifung statt. Durch Einw. von verd. Ammoniak erhält man das Diammoniumsalz der 3-Brom-5-nitro-β-resorcylsäure.

---

[1]) Nach einer nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] erschienenen Arbeit von RICE (*Am. Soc.* **48**, 3127) schmilzt reine 5-Brom-β-resorcylsäure bei 204°.

3-Brom-5-nitro-2.4-dioxy-benzoesäuremethylester, 3-Brom-5-nitro-β-resorcylsäuremethylester $C_8H_6O_6NBr = (HO)_2C_6HBr(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Brom-5-nitro-β-resorcylsäure durch Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure (v. HEMMELMAYR, *M.* 33, 983). — Tafeln. F: 198—200°. Ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Alkohol, Äther und Benzol, fast unlöslich in heißem Wasser.

3.5-Dinitro-2.4-dioxy-benzoesäure, 3.5-Dinitro-β-resorcylsäure $C_7H_4O_8N_2 = (HO)_2C_6H(NO_2)_2\cdot CO_2H$ *(S. 383)*. Wird durch 1-stdg. Kochen mit Wasser zu ca. 50% unter CO_2-Abspaltung zersetzt (v. HEMMELMAYR, *M.* 33, 987; 34, 378).

4-Oxy-2-carboxymethylmercapto-benzoesäure, S-[5-Oxy-2-carboxy-phenyl]-thioglykolsäure $C_9H_8O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Carboxymethylmercapto-benzoesäure-sulfonsäure-(4) durch Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 180—200° (FRIEDLÄNDER, *B.* 49, 960). — Nädelchen (aus verd. Salzsäure). F: ca. 223° (Zers.). — Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Eisessig und Nitrobenzol, unlöslich in Benzol und Ligroin.

[Formel: CO_2H oben, $\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$ rechts, OH unten]

4-Methoxy-2-carboxymethylmercapto-benzoesäure, S-[5-Methoxy-2-carboxy-phenyl]-thioglykolsäure $C_{10}H_{10}O_5S = HO_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 383)*. *B.* Aus diazotierter 4-Methoxy-2-amino-benzoesäure durch Behandeln mit Thioglykolsäure und Zersetzen des Reaktionsproduktes (FRIEDLÄNDER, *B.* 49, 961). Zur Bildung aus diazotierter 4-Methoxy-2-amino-benzoesäure über das Xanthogenat vgl. auch LESSER, D. R. P. 229067; *C.* 1911 I, 104; *Frdl.* 10, 463; KALLE & Co., D. R. P. 232277, 239090; *C.* 1911 I, 1019; II, 1291; *Frdl.* 10, 468, 485. — Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, Benzol und Ligroin, sehr wenig in kaltem Wasser (F.; K. & Co.).

4-Äthoxy-2-carboxymethylmercapto-benzoesäure, S-[5-Äthoxy-2-carboxy-phenyl]-thioglykolsäure $C_{11}H_{12}O_5S = HO_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus diazotierter 4-Äthoxy-2-amino-benzoesäure durch Behandeln mit Thioglykolsäure und Zersetzen des Reaktionsproduktes (FRIEDLÄNDER, *B.* 49, 962). — Bräunliche Nadeln (aus Wasser). F: 208—209° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, Benzol und Ligroin. — Erhitzt man S-[5-Äthoxy-2-carboxy-phenyl]-thioglykolsäure mit Natriumhydroxyd und wenig Wasser auf 160—170° und kocht dann mit verd. Säure, so erhält man 3-Oxy-6-äthoxy-thionaphthen.

4-Methylmercapto-2-carboxymethylmercapto-benzoesäure, S-[5-Methylmercapto-2-carboxy-phenyl]-thioglykolsäure $C_{10}H_{10}O_4S_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_3(S\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 384)*. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser (KALLE & Co., D. R. P. 239089; *C.* 1911 II, 1290; *Frdl.* 10, 483).

4-Äthylmercapto-2-carboxymethylmercapto-benzoesäure, S-[5-Äthylmercapto-2-carboxy-phenyl]-thioglykolsäure $C_{11}H_{12}O_4S_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_3(S\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Äthylmercapto-2-amino-benzoesäure durch Diazotieren, Umsetzen mit Kaliumxanthogenat und Kochen des entstandenen Xanthogenats mit Chloressigsäure in alkal. Lösung (LESSER, D. R. P. 229067; *C.* 1911 I, 104; *Frdl.* 10, 464). Aus S-[5-Acetamino-2-carboxy-phenyl]-thioglykolsäure durch Abspalten der Acetyl-Gruppe, Diazotieren, Umsetzen mit Kaliumxanthogenat und Kochen des entstandenen Xanthogensäureesters (rotgelbes Pulver; leicht löslich in Alkohol, löslich in heißem Wasser) mit äthylschwefelsaurem Natrium in alkal. Lösung (KALLE & Co., D. R. P. 232277, 239089; *C.* 1911 I, 1019; II, 1290; *Frdl.* 10, 470, 484). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: ca. 188° (Zers.) (K.), 188° (L.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser (K.). — Gibt beim Erhitzen mit Natriumhydroxyd und wenig Wasser auf 180—190° 3-Oxy-6-äthylmercapto-thionaphthen-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2615) (K.).

3. ***2.5-Dioxy-benzol-carbonsäure-(1), 2.5-Dioxy-benzoesäure, Hydrochinon-carbonsäure-(2), Gentisinsäure*** $C_7H_6O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO_2H$ *(S. 384)*. Bezifferung der von „Gentisinsäure" abgeleiteten Namen s. nebenstehende Formel. — *B.* Beim Kochen von Hydrochinon mit Tetrachlorkohlenstoff, 50%iger Natronlauge und wenig Kupferpulver (ZELTNER, LANDAU, D. R. P. 258887; *C.* 1913 I, 1641; *Frdl.* 11, 210). Durch Oxydation von Toluhydrochinondiacetat mit Permanganat in Magnesiumsulfat-Lösung bei 85° und nachfolgende Verseifung mit Salzsäure (SCHMID, *M.* 32, 439). Gentisinsäure findet sich im Harn von Hunden nach Verabreichung von Natriumsalicylat (BALDONI, *C.* 1914 I, 2066; ANGELICO, *C.* 1922 III, 526) oder acetylsalicylsaurem Lithium (NEUBERG, *Berl. klin. Wchschr.* 48 [1911], 799). — F: 196—197° (SCH.), 200° (WIGHTMAN, JONES, *Am.* 46, 94). Löslich in ca. 120 Tln. Wasser von 0° (E. FISCHER, FREUDENBERG,

[Formel: CO_2H oben (1), $\cdot OH$ rechts (2), HO· links (5), Ringpositionen 1–6]

A. **384**, 231). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 0°, 15°, 25° und 35°: Wi., J.; bei 25°: Kendall, *C.* **1914** I, 842. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,3 \times 10^{-3}$ (Wi., J.), $1,1 \times 10^{-3}$ (Ke.). — Wird durch siedendes Wasser nicht angegriffen; spaltet beim Kochen mit Anilin langsam Kohlendioxyd ab (v. Hemmelmayr, *M.* **34**, 371). Das Kaliumsalz zersetzt sich bei 6-stündigem Erhitzen auf ca. 200° im Wasserstoffstrom teilweise in Kohlendioxyd und Hydrochinon (Mrazek, *M.* **38**, 217). Gentisinsäure gibt mit 1 Mol Salpetersäure (D: 1,4) in absol. Äther bei 0° 3-Nitro-gentisinsäure (v. H., *M.* **34**, 819). — Hemmende Wirkung auf die Atmung und Keimung von Pflanzen: Iwanoff, *Bio. Z.* **32**, 95. — **Verbindung mit Chinon** $2C_7H_6O_4 + C_6H_4O_2$. *B.* Aus Gentisinsäure und Chinon in Äther + Petroläther (Siegmund, *J. pr.* [2] **92**, 363). Dunkelrote Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen allmählich unter Braunfärbung. — $NH_4C_7H_5O_4$. Amorphes Pulver. Löslich in Methanol, schwer löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther, Essigester, Benzol und Chloroform; wird bei 100° sehr langsam zersetzt (Mc Master, Wright, *Am. Soc.* **40**, 685). — **Natriumsalz.** Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 0°, 15°, 25° und 35°: Wightman, Jones, *Am.* **46**, 68.

5-Oxy-2-methoxy-benzoesäure, 2-Methyläther-gentisinsäure $C_8H_8O_4 = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Verseifen von 2-Methoxy-5-benzoyloxy-benzoesäuremethylester (Bergmann, Dangschat, *B.* **52**, 388) oder 2-Methoxy-5-(carbomethoxy-oxy)-benzoesäuremethylester (E. Fischer, Pfeffer, *A.* **389**, 204) mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbad. — Spieße (aus Wasser). F: 155—156° (korr.) (F., Pf.; B., D.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, schwer in Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin (F., Pf.). Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine gelbbraune, in wäßr. Lösung eine schwach graue bis grauviolette Färbung (F., Pf.; B., D.).

2-Oxy-5-methoxy-benzoesäure, 5-Methyläther-gentisinsäure, 5-Methoxy-salicylsäure $C_8H_8O_4 = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot CO_2H$ *(S. 385)*. *B.* Durch Erhitzen von 5-Methoxy-2-benzoyloxy-benzoesäuremethylester mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbad (Bergmann, Dangschat, *B.* **52**, 385). — Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 145° bis 146° (korr.).

2.5-Dimethoxy-benzoesäure, Dimethyläthergentisinsäure $C_9H_{10}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$ *(S. 386)*. *B.* Zur Bildung aus Gentisinsäure durch Einw. von Dimethylsulfat vgl. Mauthner, *J. pr.* [2] **91**, 180. Man erhitzt 2.5-Dimethoxy-benzonitril (S. 184) 8 Stdn. mit 30%iger alkoh. Kalilauge (Grignard, Bellet, Courtot, *A. ch.* [9] **4**, 48). — F: 76° (G., B., C.). {Fluoresciert in Alkohol .... (Kauffmann, *B.* **40**, 2350)}; vgl. jedoch G., B., C.

5-Methoxy-2-[4-methoxy-phenoxy]-benzoesäure, 4.4'-Dimethoxy-diphenyläther-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{14}O_5 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 6-Chlor-3-methoxy-benzoesäure mit Hydrochinonmonomethyläther und Kupferpulver (Baeyer, *A.* **372**, 137). — Braune Krystalle (aus Benzol + Ligroin). Krystallisiert aus Wasser mit $^1/_2 H_2O$. Schmilzt wasserfrei bei 95°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 2.7-Dimethoxy-xanthon.

5-Oxy-2-acetoxy-benzoesäure, 2-Acetyl-gentisinsäure $C_9H_8O_5 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Durch teilweise Verseifung von Diacetylgentisinsäure mit Ammoniak (Bergmann, Dangschat, *B.* **52**, 385). — Prismatische Krystalle (aus Aceton + Benzol). F: 171—173° (korr.). Leicht löslich in Aceton, Essigester, Methanol, Alkohol und heißem Wasser, sehr wenig löslich in Benzol und Chloroform.

2.5-Diacetoxy-benzoesäure, Diacetylgentisinsäure $C_{11}H_{10}O_6 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$ *(S. 386)*. *B.* Entsteht in quantitativer Ausbeute beim Behandeln von Gentisinsäure mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (Klemenc, *M.* **33**, 1247).

5-Oxy-2-benzoyloxy-benzoesäure, 2-Benzoyl-gentisinsäure $C_{14}H_{10}O_5 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen von 2-Benzoyloxy-5-[carbomethoxy-oxy]-benzoesäure mit 1n-Ammoniak bei Zimmertemperatur (Bergmann, Dangschat, *B.* **52**, 384). — Mikroskopische Blätter (aus verd. Methanol) oder Nadeln (aus Aceton). F: 211—212° (korr.). Leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwer in Äther, sehr wenig in heißem Wasser.

2-Oxy-5-benzoyloxy-benzoesäure, 5-Benzoyl-gentisinsäure $C_{14}H_{10}O_5 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 2-Acetoxy-5-benzoyloxy-benzoesäure mit Eisessig + Salzsäure auf 90° (Bergmann, Dangschat, *B.* **52**, 387). — Nadeln (aus Wasser), mikroskopische Blätter (aus Eisessig). F: 178—179° (korr.). Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther und Aceton, schwerer in kaltem Benzol und Chloroform. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung.

2-Acetoxy-5-benzoyloxy-benzoesäure, 2-Acetyl-5-benzoyl-gentisinsäure $C_{16}H_{12}O_6 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot CO \cdot O)C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt 2-Acetyl-gentisinsäure in Chloroform mit Benzoylchlorid und Pyridin und schüttelt das Reaktionsprodukt

mit Kaliumbicarbonat in verd. Aceton (BERGMANN, DANGSCHAT, *B.* **52**, 387). — Mikroskopische Nadeln (aus Benzol). F: 166—167° (korr.). Leicht löslich in Aceton und Essigester, löslich in warmem Chloroform, kaltem Methanol und kaltem Alkohol, schwer löslich in Äther und heißem Benzol. — Beim Erhitzen mit Eisessig + Salzsäure auf 90° entsteht 5-Benzoyl-gentisinsäure.

2-Oxy-5-[carbomethoxy-oxy]-benzoesäure, 5-Carbomethoxy-gentisinsäure $C_9H_8O_6 = (CH_3\cdot O\cdot CO\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CO_2H$ *(S. 386)*. Gibt beim Schütteln mit Phosphortrichlorid und Dimethylanilin in Benzol „Dicarbomethoxydigentisinsäure" (S. 184) (E. FISCHER, FREUDENBERG, *A.* **384**, 228).

2-Benzoyloxy-5-[carbomethoxy-oxy]-benzoesäure, 2-Benzoyl-5-carbomethoxy-gentisinsäure $C_{16}H_{12}O_7 = (CH_3\cdot O\cdot CO\cdot O)(C_6H_5\cdot CO\cdot O)C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von 5-Carbomethoxy-gentisinsäure in Chloroform mit Benzoylchlorid und Pyridin und Schütteln des Reaktionsproduktes mit Kaliumbicarbonat in wäßr. Aceton (BERGMANN, DANGSCHAT, *B.* **52**, 383). — Nadeln (aus Benzol). F: 148—149° (korr.). Leicht löslich in Aceton, Essigester, Chloroform, Methanol und Alkohol, schwer löslich in kaltem Benzol, sehr wenig in Petroläther.

2.5-Dioxy-benzoesäuremethylester, Gentisinsäuremethylester $C_8H_8O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 386)*. *B.* Durch Erwärmen von Gentisinsäure mit Methanol und konz. Schwefelsäure (BRUNNER, *M.* **34**, 916). — Krystalle (aus Wasser). F: 87° (B.). — Gibt beim Schütteln mit Silberoxyd und wasserfreiem Kaliumcarbonat in warmem Benzol Chinoncarbonsäuremethylester (B.). Ein Monoxim des Chinoncarbonsäuremethylesters erhält man durch Einw. von Wasserstoffperoxyd auf eine alkoh. Lösung von Gentisinsäuremethylester und Hydroxylaminhydrochlorid (GIBBS, *Am. Soc.* **34**, 1202).

2-Oxy-5-methoxy-benzoesäuremethylester, 5-Methyläther-gentisinsäuremethylester, 5-Methoxy-salicylsäuremethylester $C_9H_{10}O_4 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 386)*. *B.* Durch Hydrolyse von Primulaverin mit verd. Schwefelsäure (GORIS, MASCRÉ, VISCHNIAC, *C.* **1913** I, 310; G., V., *Bl.* [4] **27**, 265). — Kp: 255°; Kp_{17}: 146—147° (KLEMENC, *M.* **33**, 1250). — Gibt mit rauchender Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig 3-Nitro-2-oxy-5-methoxy-benzoesäuremethylester (KL.).

5-Methoxy-2-acetoxy-benzoesäuremethylester, 5-Methyläther-2-acetyl-gentisinsäuremethylester $C_{11}H_{12}O_5 = (CH_3\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Acetyl-gentisinsäure und überschüssigem Diazomethan in Äther (BERGMANN, DANGSCHAT, *B.* **52**, 386). Aus 5-Methyläther-gentisinsäuremethylester durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (KLEMENC, *M.* **35**, 101). — Krystalle (aus Methanol). F: 45—46° (B., D.). Kp_{16}: 183—184° (B., D.); Kp_{14}: 180—181° (K.). Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Chloroform, Benzol, Aceton und Essigester, sehr wenig in Petroläther (B., D.). — Liefert bei Einw. von rauchender Salpetersäure (D: 1,52) und nachfolgender Verseifung mit Kalilauge ein Gemisch von 5-Methyläther-4-nitro-gentisinsäure und 5-Methyläther-6-nitro-gentisinsäure (K.).

2.5-Diacetoxy-benzoesäuremethylester, Diacetyl-gentisinsäuremethylester $C_{12}H_{12}O_6 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Diacetylgentisinsäure mit Diazomethan oder von Gentisinsäuremethylester mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (KLEMENC, *M.* **33**, 1246). — Krystalle (aus Petroläther). Schmilzt im geschlossenen Capillarrohr bei 62—63,5°. — Liefert bei Einw. von rauchender Salpetersäure (D: 1,52) und nachfolgender Verseifung mit Kalilauge 3-Nitro-gentisinsäure.

5-Methoxy-2-benzoyloxy-benzoesäuremethylester, 5-Methyläther-2-benzoyl-gentisinsäuremethylester $C_{16}H_{14}O_5 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Benzoyl-gentisinsäure und überschüssigem Diazomethan in Äther (BERGMANN, DANGSCHAT, *B.* **52**, 384). — Platten (aus verd. Methanol). F: 106—107° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton und Essigester, schwer in Äther und Alkohol, sehr wenig in Petroläther.

2-Methoxy-5-benzoyloxy-benzoesäuremethylester, 2-Methyläther-5-benzoyl-gentisinsäuremethylester $C_{16}H_{14}O_5 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Benzoyl-gentisinsäure und Diazomethan (BERGMANN, DANGSCHAT, *B.* **52**, 388). — Krystalle (aus Methanol). F: 83—84°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton, ziemlich schwer in Äther, Methanol und Alkohol.

2-Oxy-5-[carbomethoxy-oxy]-benzoesäuremethylester, 5-Carbomethoxy-gentisinsäuremethylester $C_{10}H_{10}O_6 = (CH_3\cdot O\cdot CO\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Carbomethoxy-gentisinsäure und der berechneten Menge Diazomethan in Äther unter Kühlung (E. FISCHER, PFEFFER, *A.* **389**, 202). — Nadeln (aus Petroläther). F: 75—76° (korr.). Leicht löslich in kaltem Äther, Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol, ziemlich schwer löslich

in Petroläther, fast unlöslich in Wasser. Löslich in verd. Alkali, unlöslich in wäßr. Bicarbonatlösung. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung.

2-Methoxy-5-[carbomethoxy-oxy]-benzoesäuremethylester, 2-Methyläther-5-carbomethoxy-gentisinsäuremethylester $C_{11}H_{12}O_6 = (CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Carbomethoxy-gentisinsäure und überschüssigem Diazomethan in Äther, zunächst unter Kühlung, dann bei 25° (E. FISCHER, PFEFFER, *A.* **389**, 203). — Spieße (aus Äther). F: 92—93° (korr.). Leicht löslich in Aceton, Essigester und Benzol in der Kälte, ziemlich schwer löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Ligroin.

2.5-Dioxy-benzoesäureäthylester, Gentisinsäureäthylester $C_9H_{10}O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 387)*. Gibt beim Schütteln mit Silberoxyd und wasserfreiem Kaliumcarbonat in warmem Benzol Chinoncarbonsäureäthylester (BRUNNER, *M.* **34**, 928).

2.5-Dioxy-benzoesäure-[4-nitro-benzylester], Gentisinsäure-[4-nitro-benzylester] $C_{14}H_{11}O_6N = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Man kocht das Natriumsalz der Gentisinsäure mit p-Nitro-benzylbromid in 63%igem Alkohol (LYONS, REID, *Am. Soc.* **39**, 1735). — Krystalle (aus 95%igem Alkohol). F: 160°.

2.5-Dimethoxy-benzoesäure-[3-carboxy-phenylester], [2.5-Dimethoxy-benzoyl]-[3-oxy-benzoesäure] $C_{16}H_{14}O_6 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Umsetzen von 2.5-Dimethoxy-benzoylchlorid mit m-Oxy-benzoesäure und Natriumhydroxyd in wäßr. Aceton unter Kühlung (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **91**, 184). — Nadeln (aus verd. Aceton). F: 140° bis 141°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Ligroin und Benzol, fast unlöslich in Petroläther.

[2.5-Dimethoxy-benzoyl]-[3-oxy-benzoesäuremethylester] $C_{17}H_{16}O_6 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Umsetzen von m-Oxy-benzoesäuremethylester mit 2.5-Dimethoxy-benzoylchlorid und Natriumhydroxyd in wäßr. Aceton unter Kühlung (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **91**, 185). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 81—82°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol, schwer in Petroläther.

2.5-Dimethoxy-benzoesäure-[4-carboxy-phenylester], [2.5-Dimethoxy-benzoyl]-[4-oxy-benzoesäure] $C_{16}H_{14}O_6 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Umsetzen von p-Oxy-benzoesäure mit 2.5-Dimethoxy-benzoylchlorid und Natriumhydroxyd in wäßr. Aceton unter Kühlung (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **91**, 182). — Nadeln (aus verd. Aceton). F: 161° bis 162°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und warmem Äther, unlöslich in Petroläther und Ligroin.

[2.5-Dimethoxy-benzoyl]-[4-oxy-benzoesäuremethylester] $C_{17}H_{16}O_6 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzen von p-Oxy-benzoesäuremethylester mit 2.5-Dimethoxy-benzoylchlorid und Natriumhydroxyd in wäßr. Aceton unter Kühlung (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **91**, 183). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 72—73°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Äther, Benzol und Ligroin, schwer löslich in Petroläther.

[2.5-Dimethoxy-benzoyl]-[4-oxy-benzoylchlorid] $C_{16}H_{13}O_5Cl = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Beim Behandeln von [2.5-Dimethoxy-benzoyl]-[4-oxy-benzoesäure] mit Phosphorpentachlorid in Chloroform (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **91**, 188). — Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff + Ligroin). F: 107—108°. Sehr leicht löslich in Benzol und Ligroin, schwerer in Petroläther, sehr wenig löslich in Äther.

2.5-Dimethoxy-benzoesäure-[3-carboxy-naphthyl-(2)-ester], [2.5-Dimethoxy-benzoyl]-[3-oxy-naphthoesäure-(2)] $C_{20}H_{16}O_6 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Umsetzen von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) mit 2.5-Dimethoxy-benzoylchlorid in Benzol in Gegenwart von Dimethylanilin (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **91**, 185). — Nadeln (aus verd. Aceton). F: 185—186°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Benzol und Äther, fast unlöslich in Petroläther und Ligroin.

[2.5-Dimethoxy-benzoyl]-[3-oxy-naphthoesäure-(2)-methylester] $C_{21}H_{18}O_6 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und Diazomethan in Äther (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **91**, 186). — Nadeln (aus Benzol und Ligroin). F: 150° bis 151°. Schwer löslich in Aceton, Alkohol und Äther, leicht in Benzol, fast unlöslich in Petroläther.

5-Oxy-2-[2.5-dioxy-benzoyloxy]-benzoesäure, Digentisinsäure $C_{14}H_{10}O_7$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 3-stdg. Einw. von 1 n-Ammoniak auf „Dicarbomethoxy-digentisinsäure" (S. 184) im Wasserstoffstrom (E. FISCHER, FREUDENBERG, *A.* **384**, 230). — Flächenreiche Krystalle mit 1 H_2O oder wasserfreie Nadeln (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 208—209° (korr.). Löslich in ca. 900 Tln. Wasser von 0°. — Gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine unbeständige blaue Färbung.

[Formel: $C_6H_3(OH)_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(OH)(CO_2H)$ — Ringe mit OH, OH; ·CO·O·; ·OH, CO_2H]

5-Methoxy-2-[2.5-dimethoxy-benzoyloxy]-benzoesäure, Trimethyläther-digentisinsäure $C_{17}H_{16}O_7 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Methyläther-gentisinsäure und 2.5-Dimethoxy-benzoylchlorid in Benzol in Gegenwart von Dimethylanilin (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **91**, 187). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 131—132°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Äther und Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

2-[2-Oxy-5-(carbomethoxy-oxy)-benzoyloxy]-5-[carbomethoxy-oxy]-benzoesäure, „Dicarbomethoxy-digentisinsäure" $C_{18}H_{14}O_{11} = CH_3\cdot O_2C\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2\cdot C_6H_3(O\cdot CO_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln von 5-Carbomethoxy-gentisinsäure mit Phosphortrichlorid und Dimethylanilin in Benzol (E. FISCHER, FREUDENBERG, *A.* **384**, 228). — Nadeln (aus Benzol). F: 166—167° (korr.). Leicht löslich in kaltem Aceton, löslich in kaltem Alkohol, Eisessig, Chloroform und Essigester, schwer löslich in Äther, sehr wenig in Ligroin und Wasser. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tiefrote Färbung, die wäßr. Lösung einen blaßroten Niederschlag.

2.5-Dimethoxy-benzoylchlorid, Dimethyläthergentisinsäure-chlorid $C_9H_9O_3Cl = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot COCl$ *(S. 387).* Krystalle (aus Petroläther). F: ca. 53—54°; Kp_{15}: 162° (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **91**, 181). — Ist sehr unbeständig.

2.5-Dimethoxy-benzamid, Dimethyläthergentisinsäure-amid $C_9H_{11}O_3N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 387).* *B.* Aus 2.5-Dimethoxy-benzoylchlorid und konz. Ammoniak (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **91**, 181). — Blättchen (aus Benzol und Petroläther). F: 141—142°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und warmem Äther, schwer in Petroläther.

2.5-Dimethoxy-benzonitril, Dimethyläthergentisinsäure-nitril, Cyan-hydrochinon-dimethyläther $C_9H_9O_2N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CN$ *(S. 387).* *B.* Aus 2.5-Dimethoxy-phenylmagnesiumbromid und Chlorcyan (GRIGNARD, BELLET, COURTOT, *A. ch.* [9] **4**, 47). — Die Lösungen in Alkohol und Eisessig fluorescieren nicht.

3(?)-Brom-2.5-dioxy-benzoesäure, 3(?)-Brom-gentisinsäure $C_7H_5O_4Br = (HO)_2C_6H_2Br\cdot CO_2H$ *(S. 387).* Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,87\times10^{-3}$ (KENDALL, *C.* **1914** I, 842). — Spaltet beim Kochen mit Anilin CO_2 ab (v. HEMMELMAYR, *M.* **34**, 375).

3-Nitro-2.5-dioxy-benzoesäure, 3-Nitro-gentisinsäure $C_7H_5O_6N = (HO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Gentisinsäure und 1 Mol Salpetersäure (D: 1,4) in absol. Äther unter Kühlung (v. HEMMELMAYR, *M.* **34**, 819). Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) auf Diacetylgentisinsäuremethylester bei Zimmertemperatur und Verseifung des Reaktionsproduktes mit Kalilauge (KLEMENC, *M.* **33**, 1247). — Gelbe Krystalle mit 2 H_2O (aus Wasser). F: 230° (Zers.) (KL.; v. H.). Sublimiert bei 180° fast unzersetzt (KL.). Sehr wenig löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, leicht löslich in Alkohol mit dunkler Farbe, schwer in kaltem, sehr leicht in siedendem Wasser (KL.). Löslich in Ammoniak und Sodalösung mit roter Farbe, in Alkalilaugen und Barytwasser mit tiefvioletter Farbe, die beim Verdünnen rubinrot wird; die alkal. Lösungen zersetzen sich schnell (KL.). — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine braune Färbung (KL.). — Ammoniumsalz. Braun (KL.). — $AgC_7H_4O_6N$. Gelbes Krystallpulver (KL.).

3-Nitro-2-oxy-5-methoxy-benzoesäure, 5-Methyläther-3-nitro-gentisinsäure $C_8H_7O_6N = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_2(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch vorsichtige Verseifung des Methylesters mit verd. Kalilauge (KLEMENC, *M.* **33**, 1252). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 181°. Schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser, sehr leicht in Methanol. Löst sich mit orangeroter Farbe in verd. Kalilauge. — Gibt beim Kochen mit Anilin 2-Nitro-hydrochinon-4-methyläther (KL., *M.* **35**, 100). — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rötlichbraune Färbung (KL., *M.* **33**, 1252). — $KC_8H_6O_6N$. Gelbe Nadeln (KL., *M.* **33**, 1252).

3-Nitro-2.5-dimethoxy-benzoesäure, Dimethyläther-3-nitro-gentisinsäure $C_9H_9O_6N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch vorsichtige Verseifung des Methylesters mit verd. Kalilauge (KLEMENC, *M.* **33**, 1254). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 181—183°. Sehr wenig löslich in Wasser. Die Lösung in Alkali ist gelblich.

3-Nitro-2.5-dioxy-benzoesäuremethylester, 3-Nitro-gentisinsäuremethylester $C_8H_7O_6N = (HO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Nitro-gentisinsäure durch Behandeln mit Chlorwasserstoff in methylalkoholischer Lösung oder durch Umsetzen des Silbersalzes mit Methyljodid (KLEMENC, *M.* **33**, 1249). — Gelbe Nädelchen (aus Benzol oder Wasser). F: 158°. Schwer löslich in Benzol und Wasser in der Kälte. Die Lösung in Kalilauge ist violett und wird bei starkem Verdünnen orangefarben. Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine schmutziggrüne, schließlich rötlichgelbe Färbung.

3-Nitro-2-oxy-5-methoxy-benzoesäuremethylester $C_9H_9O_6N = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_2(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Methyläther-gentisinsäuremethylester und rauchender Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig unter Kühlung (KLEMENC, *M.* 33, 1251). — Gelbe Krystalle (aus Methanol). F: 138—139°. Schwer löslich in Methanol und Benzol in der Kälte, leicht in der Hitze. — $KC_9H_8O_6N$. Roter Niederschlag. Die wäßr. Lösung ist orangefarben.

3-Nitro-2.5-dimethoxy-benzoesäuremethylester $C_{10}H_{11}O_6N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 3-Nitro-gentisinsäure oder 5-Methyläther-3-nitro-gentisinsäure mit Diazomethan in Äther (KLEMENC, *M.* 33, 1253). — Nadeln (aus Benzol). Schmilzt im zugeschmolzenen Capillarrohr bei 71—72°.

4-Nitro-2-oxy-5-methoxy-benzoesäure, 5-Methyläther-4-nitro-gentisinsäure $C_8H_7O_6N = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_2(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Neben 5-Methyläther-6-nitro-gentisinsäure durch Einw. von roter rauchender Salpetersäure (D: 1,52) unter Kühlung auf 5-Methyläther-2-acetyl-gentisinsäuremethylester und Verseifung des Reaktionsproduktes mit Kalilauge (KLEMENC, *M.* 35, 102). — Gelbe Nadeln (aus Benzol oder Wasser). F: 191—192°. Ziemlich leicht löslich in Benzol. — Wird durch Methanol und HCl nur sehr unvollständig verestert.

Methylester $C_9H_9O_6N = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_2(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge aus der vorhergehenden Verbindung beim Behandeln mit Methanol und Chlorwasserstoff (KLEMENC, *M.* 35, 104). — Gelbe Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 103°. Leicht löslich in Benzol.

6-Nitro-2-oxy-5-methoxy-benzoesäure, 5-Methyläther-6-nitro-gentisinsäure $C_8H_7O_6N = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_2(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Neben 5-Methyläther-4-nitro-gentisinsäure durch Einw. von roter rauchender Salpetersäure (D: 1,52) unter Kühlung auf 5-Methyläther-2-acetyl-gentisinsäuremethylester und Verseifung des Reaktionsproduktes mit Kalilauge (KLEMENC, *M.* 35, 103). — Gelbliche Blättchen (aus siedendem Wasser). F: 221° (Zers.). Sublimiert bei ca. 150° in Nädelchen oder Blättchen. Sehr wenig löslich in heißem Benzol. — Wird durch Methanol und Chlorwasserstoff nur sehr unvollständig verestert.

Methylester $C_9H_9O_6N = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_2(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge durch Behandeln der vorangehenden Verbindung mit Methanol und Chlorwasserstoff (KLEMENC, *M.* 35, 103). — Krystalle (aus Benzol). — F: 125—126°. Ziemlich leicht löslich in Benzol.

6-Nitro-2.5-dimethoxy-benzoesäuremethylester, Dimethyläther-6-nitro-gentisinsäuremethylester $C_{10}H_{11}O_6N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Methyläther-6-nitro-gentisinsäure und Diazomethan in Äther (KLEMENC, *M.* 35, 105). — Gelbes Krystallpulver (aus Benzol + Petroläther). F: 117—118°.

S-[4-Methoxy-2-carboxy-phenyl]-thioglykolsäure $C_{10}H_{10}O_5S = (CH_3\cdot O)(HO_2C\cdot CH_2\cdot S)C_6H_3\cdot CO_2H$ *(S. 388)*. *B.* Man setzt diazotierte 6-Amino-3-methoxy-benzoesäure mit Thioglykolsäure um (FRIEDLÄNDER, *B.* 49, 964). — Hellgelbe Prismen. F: 197—199° (KALLE & Co., D. R. P. 232277, 239091; *C.* 1911 I, 1019; II, 1292; *Frdl.* 10, 468, 486), ca. 200° (Zers.) (FRIEDLÄNDER, *B.* 49, 964). Löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther und Benzol (K. & Co.). — Liefert beim Erhitzen mit Ätznatron auf 180—200° 3-Oxy-5-methoxy-thionaphthen-carbonsäure-(2) (K. & Co., D. R. P. 232277, 239091; vgl. FR., *B.* 49, 964), die bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung 5.5′-Dimethoxy-thioindigo liefert (K. & Co., D. R. P. 239091; FR.).

S-[4-Äthoxy-2-carboxy-phenyl]-thioglykolsäure $C_{11}H_{12}O_5S = (C_2H_5\cdot O)(HO_2C\cdot CH_2\cdot S)C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt diazotierte 6-Amino-3-äthoxy-benzoesäure mit Kaliumxanthogenat und Soda und kocht die Lösung nach Beendigung der Stickstoffentwicklung mit Chloressigsäure und Natronlauge (LESSER, D. R. P. 229067; *C.* 1911 I, 104; *Frdl.* 10, 463). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 186—187°.

S-[4-Methylmercapto-2-carboxy-phenyl]-thioglykolsäure $C_{10}H_{10}O_4S_2 = (CH_3\cdot S)(HO_2C\cdot CH_2\cdot S)C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Man kocht S-[4-Äthylxanthogen-2-carboxy-phenyl]-thioglykolsäure (s. u.) in alkal. Lösung mit methylschwefelsaurem Natrium (KALLE & Co., D. R. P. 232277, 239089; *C.* 1911 I, 1019; II, 1290; *Frdl.* 10, 468, 482). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 195°. — Liefert beim Erhitzen mit Ätznatron auf 180—190° 3-Oxy-5-methylmercapto-thionaphthen-carbonsäure-(2), die bei der Oxydation in einen blauschwarzen Farbstoff übergeht.

S-[4-Äthylmercapto-2-carboxy-phenyl]-thioglykolsäure $C_{11}H_{12}O_4S_2 = (C_2H_5\cdot S)(HO_2C\cdot CH_2\cdot S)C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Man kocht S-[4-Äthylxanthogen-2-carboxy-phenyl]-thioglykolsäure (s. u.) mit äthylschwefelsaurem Natrium in alkal. Lösung (KALLE & Co., D. R. P. 239089; *C.* 1911 II, 1290; *Frdl.* 10, 483). — F: ca. 148°. — Gibt ein Thionaphthen-Derivat, das bei der Oxydation einen blauschwarzen Farbstoff liefert.

S-[4-Äthylxanthogen-2-carboxy-phenyl]-thioglykolsäure $C_{12}H_{12}O_5S_3 = (C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S)(HO_2C\cdot CH_2\cdot S)C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Man verseift S-[4-Acetamino-2-carboxy-phenyl]-thioglykolsäure durch Kochen mit Natronlauge, diazotiert das Reaktionsprodukt und setzt

die Diazoverbindung mit Kaliumxanthogenat und Soda um (KALLE & Co., D. R. P. 232277, 239089; *C.* 1911 I, 1019; II, 1290; *Frdl.* 10, 468, 482). — Gelbliche Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und Alkohol.

4. ***2.6-Dioxy-benzol-carbonsäure-(1), 2.6-Dioxy-benzoesäure, Resorcin-carbonsäure-(2), γ-Resorcylsäure*** $C_7H_6O_4$, s. nebenstehende Formel (*S. 388*). *B.* In geringer Menge neben β-Resorcylsäure beim Erhitzen von Resorcin mit 2 Tln. festem $KHCO_3$ unter Durchleiten von CO_2 auf 120° (v. HEMMELMAYR, *M.* 38, 81). — Verteilung von γ-Resorcylsäure zwischen Wasser und Olivenöl bei 25°: BÖESEKEN, WATERMAN, *Akad. Amsterdam Versl.* 20 [1911], 565. — γ-Resorcylsäure gibt mit Salpetersäure (D: 1,4) eine Verbindung $C_7H_3O_9N_3$ (s. u.) (v. H., *M.* 34, 818). Spaltet beim Kochen mit Wasser CO_2 ab (v. H., *M.* 34, 371). Beim Erhitzen mit Ammoniumcarbonat und Wasser im geschlossenen Rohr auf 130° erhält man 4.6-Dioxy-benzol-dicarbonsäure-(1.3) (WAITZ, *M.* 32, 430).

Formel: CO_2H; HO·⌬·OH

Verbindung $C_7H_3O_9N_3$ (Trinitrosalicylsäure?). *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) auf γ-Resorcylsäure (v. HEMMELMAYR, *M.* 34, 819). — Braunrote, mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich allmählich beim Erhitzen, schäumt bei 240° auf. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in Wasser, leicht in Äther.

2-Oxy-6-methoxy-benzoesäure, Methyläther-γ-resorcylsäure, 6-Methoxy-salicylsäure $C_8H_8O_4 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CO_2H$. *V.* In den Knollen von Gloriosa superba (CLEWER, GREEN, TUTIN, *Soc.* 107, 837). — Krystalle (aus Chloroform + Benzol). F: 135°. — Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

2.6-Dimethoxy-benzoesäuremethylester, Dimethyläther-γ-resorcylsäure-methylester $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von 2.6-Dioxy-benzoesäure oder 2-Oxy-6-methoxy-benzoesäure mit Dimethylsulfat und Kalilauge (CLEWER, GREEN, TUTIN, *Soc.* 107, 838). — Nadeln (aus Petroläther). F: 88°. — Wird durch alkoh. Kalilauge nicht verseift.

2.6-Diäthoxy-benzonitril, Diäthyläther-γ-resorcylsäurenitril, 2-Cyan-resorcin-diäthyläther $C_{11}H_{13}O_2N = (C_2H_5\cdot O)_2C_6H_3\cdot CN$ (*S. 389*). *B.* {Beim Kochen von ..... *R.* 2, 226}; vgl. TURNER, *Soc.* 107, 1461).

3.5-Dibrom-2.6-dioxy-benzoesäure $C_7H_4O_4Br_2 = (HO)_2C_6HBr_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Brom auf γ-Resorcylsäure in Eisessig (v. HEMMELMAYR, Priv.-Mitt.). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Zersetzt sich bei 210° (unkorr.) (v. H.). — Spaltet beim Kochen mit Wasser sehr langsam Kohlendioxyd ab (v. H., *M.* 33, 988; 34, 375). — Gibt eine blaue Färbung mit Eisenchlorid (v. H.).

3-Nitro-2-oxy-6-methoxy-benzonitril $C_8H_6O_4N_2 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_2(NO_2)\cdot CN$. *B.* Aus Methyläther-5.6-dinitro-salicylsäurenitril durch Einw. von alkoh. Ammoniak, Diazotierung und Behandlung mit verd. Alkohol (BLANKSMA, *C.* 1912 II, 339). — F: 163°.

3-Nitro-2.6-dimethoxy-benzonitril $C_9H_8O_4N_2 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CN$ (*vgl. S. 389*). *B.* Durch Einw. von Natriummethylat auf Methyläther-5.6-dinitro-salicylsäurenitril (BLANKSMA, *C.* 1912 II, 339). — F: 112°. — Gibt bei der Nitrierung 3.5-Dinitro-2.6-dimethoxy-benzonitril.

3-Nitro-2-oxy-6-äthoxy-benzonitril $C_9H_8O_4N_2 = (C_2H_5\cdot O)(HO)C_6H_2(NO_2)\cdot CN$. *B.* Aus Äthyläther-5.6-dinitro-salicylsäurenitril durch Einw. von alkoh. Ammoniak, Diazotierung und Behandlung mit verd. Alkohol (BLANKSMA, *C.* 1912 II, 339). — F: 129°.

3-Nitro-6-methoxy-2-äthoxy-benzonitril $C_{10}H_{10}O_4N_2 = (C_2H_5\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_2(NO_2)\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Natriumäthylat auf Methyläther-5.6-dinitro-salicylsäurenitril (BLANKSMA, *C.* 1912 II, 339). — F: 60°.

3-Nitro-2-methoxy-6-äthoxy-benzonitril $C_{10}H_{10}O_4N_2 = (C_2H_5\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_2(NO_2)\cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von Natriummethylat auf Äthyläther-5.6-dinitro-salicylsäurenitril (BLANKSMA, *C.* 1912 II, 339). — F: 90°.

3-Nitro-2.6-diäthoxy-benzonitril $C_{11}H_{12}O_4N_2 = (C_2H_5\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Natriumäthylat auf Äthyläther-5.6-dinitro-salicylsäurenitril (BLANKSMA, *C.* 1912 II, 339). — F: 66°.

3.5-Dinitro-2.6-dimethoxy-benzonitril $C_9H_7O_6N_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H(NO_2)_2\cdot CN$. *B.* Beim Nitrieren von 3-Nitro-2.6-dimethoxy-benzonitril (BLANKSMA, *C.* 1912 II, 339). — F: 81°. — Liefert beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak 3.5-Dinitro-2.6-diamino-benzonitril.

S-[3-Methoxy-2-cyan-phenyl]-thioglykolsäure $C_{10}H_9O_3NS = (CH_3\cdot O)(HO_2C\cdot CH_2\cdot S)C_6H_3\cdot CN$. *B.* Man setzt diazotiertes 6-Amino-2-methoxy-benzonitril mit Thioglykolsäure um (FRIEDLÄNDER, *B.* 49, 965). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 182°. Leicht löslich in

Alkohol, sonst schwer löslich. — Liefert beim Kochen mit konz. Natronlauge 3-Oxy-4-methoxy-thionaphthen-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2615).

S-[3-Äthoxy-2-cyan-phenyl]-thioglykolsäure $C_{11}H_{11}O_3NS = (C_2H_5\cdot O)(HO_2C\cdot CH_2\cdot S)C_6H_3\cdot CN$. *B.* Durch Umsetzen von diazotiertem 6-Amino-2-äthoxy-benzonitril mit Thioglykolsäure (FRIEDLÄNDER, *B.* **49**, 966). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 172°.

5. ***3.4-Dioxy-benzol-carbonsäure-(1), 3.4-Dioxy-benzoesäure, Brenzcatechin-carbonsäure-(4), Protocatechusäure*** $C_7H_6O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO_2H$ *(S. 389)*. Stellungsbezeichnung in den von „Protocatechusäure" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. — *B.* Beim Kochen von 3.4-Dijod-phthalsäure mit Natronlauge (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* **40**, 224). Bei der Einw. von Sauerstoff auf eine wäßr. Lösung von Chinasäure im Sonnenlicht (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **46**, 1562; *R. A. L.* [5] **22** I, 544). Aus Chinasäure unter der Einw. von Mikrococcus calcoaceticus oder Bacillus fluorescens non liquefaciens (BEIJERINCK, *C.* **1911** I, 1232). Durch Einw. von Chlor auf Piperonal in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung im Sonnenlicht und Verseifen des entstandenen Dichlor-piperonylsäure-chlorids mit Wasser (SCHMIDT, D. R. P. 278778; *C.* **1914** II, 1080; *Frdl.* **12**, 175). Entsteht ferner bei der Kalischmelze des Zirbenharzes (BAMBERGER, v. KLIMBURG, *M.* **38**, 467) und der Ligninsulfonsäuren (HÖNIG, FUCHS, *M.* **40**, 341), sowie bei der Hydrolyse des Gerbstoffs der Hemlock-Rinde mit alkoh. Kalilauge oder methylalkoh. Bariumhydroxyd (MANNING, NIERENSTEIN, *Soc.* **115**, 667). — F: 199—200° (SCHMIDT), 198—200° (korr.) (Zers.) (PR., PE.). Verteilung von Protocatechusäure zwischen Wasser und Olivenöl bei 25°: BÖESEKEN, WATERMAN, *Akad. Amsterdam Versl.* **20** [1911], 565. Ebullioskopisches Verhalten in Wasser: PEDDLE, TURNER, *Soc.* **99**, 690. Protocatechusäure erhöht die elektrische Leitfähigkeit von Borsäure (BÖESEKEN, *R.* **34**, 273; *B.* **46**, 2616). Geschwindigkeit der Zersetzung von Diazoessigester in Gegenwart von Protocatechusäure: PANIKER, STIASNY, *Soc.* **99**, 1823. — Geschwindigkeit der CO_2-Abspaltung beim Kochen mit Anilin: v. HEMMELMAYR, *M.* **34**, 370. Das Kaliumsalz zerfällt beim Erhitzen auf 300° im Wasserstoffstrom teilweise in Brenzcatechin und Kohlendioxyd; aus dem Rückstand läßt sich Brenzcatechin-dicarbonsäure-(3.6)(?) isolieren (MRAZEK, *M.* **38**, 216). Protocatechusäure gibt beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig oder ohne Lösungsmittel Oxalsäure und sehr geringe Mengen Tetranitro-o-benzochinon(?) (v. H., *M.* **34**, 815). Färbt mit Metallsalzen gebeizte Wolle unbeständig an (MÖHLAU, *B.* **52**, 1733). — Physiologische Wirkung: HAROLD, NIERENSTEIN, ROAF, *C.* **1911** I, 580. Schädigende Wirkung auf die Samenkeimung: SIGMUND, *Bio. Z.* **62**, 358.

CO₂H (1), 3·OH, 4·OH

Verbindung mit Chinon $2C_7H_6O_4 + C_6H_4O_2$. *B.* Aus Protocatechusäure und Chinon in Äther-Petroläther (SIEGMUND, *J. pr.* [2] **92**, 364). — Dunkelrote Krystalle. F: 179—180°.

Funktionelle Derivate der Protocatechusäure.

4-Oxy-3-methoxy-benzoesäure, 3-Methyläther-protocatechusäure, Vanillinsäure $C_8H_8O_4 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CO_2H$ *(S. 392)*. Stellungsbezeichnung in den von „Vanillinsäure" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. — *B.* Beim Kochen von Guajacol mit 1 Mol Tetrachlorkohlenstoff und 40%iger Natronlauge in Gegenwart von Kupfer (ZELTNER, LANDAU, D. R. P. 258887; *C.* **1913** I, 1641; *Frdl.* **11**, 210). Bei alkal. Hydrolyse eines aus der Wurzel von Ferula Sumbul gewonnenen Harzes (HEYL, HART, *Am. Soc.* **38**, 439). — F: 207° (Z., L.). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen zwischen 0° und 65°: SPRINGER, JONES, *Am.* **48**, 437. Elektrolytische Dissoziationskonstante k zwischen 0° ($3,0\times10^{-5}$) und 65° ($3,3\times10^{-5}$): SP., J., *Am.* **48**, 445. — Vanillinsäure liefert beim Schütteln mit 8%iger Salpetersäure im geschlossenen Rohr bei 48° 5-Nitro-vanillinsäure und 3.5-Dinitro-guajacol (KLEMENC, *M.* **35**, 92). Einw. von Vanillinsäure auf Pflanzenwachstum und Samenkeimung: CAMERON, *J. phys. Chem.* **14**, 422. — Vanillinsäure gibt in lauwarmer wäßriger Lösung mit Eisenchlorid eine dunkelrotbraune Färbung (E. FISCHER, FREUDENBERG, *A.* **372**, 48). — $Bi(C_8H_7O_4)_3 + 2H_2O$. Krystalle. Der Schmelzpunkt ist unscharf (VANINO, MUSSGNUG, *Ar.* **257**, 268).

CO₂H (1), 3·O·CH₃, 4·OH

3-Oxy-4-methoxy-benzoesäure, 4-Methyläther-protocatechusäure, Isovanillinsäure $C_8H_8O_4 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CO_2H$ *(S. 393)*. Stellungsbezeichnung in den von „Isovanillinsäure" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. — *B.* Beim Behandeln von 3-Carbomethoxy-protocatechusäure in Methanol mit äther. Diazomethan-Lösung und Verseifen des Reaktionsproduktes (E. FISCHER, FREUDENBERG, *A.* **384**, 236). Aus Hemipinsäure beim Erhitzen mit salzsaurem Dimethylanilin auf 200° (KLEMENC, *B.* **49**, 1375). — Prismen oder Platten (aus Wasser). F: 255—257° (KL.), 250° (FI., FR.).

CO₂H (1), 3·OH, 4·O·CH₃

3.4-Dimethoxy-benzoesäure, Dimethyläther-protocatechusäure, Veratrumsäure $C_9H_{10}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$ *(S. 393)*. Stellungsbezeichnung in den von „Veratrumsäure" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. — *B.* Durch Autoxydation von Veratrumaldehyd in Benzol-Lösung im direkten Sonnenlicht (PUXEDDU, *R. A. L.* [5] **20** II, 721). Beim Erhitzen von 3.4-Dimethoxy-α-oximino-propiophenon mit überschüssigem Isoamylnitrit auf dem Wasserbad (MARTEGIANI, *G.* **42** II, 349). Durch Oxydation von Zingeronmethyläther (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 623) (NOMURA, *Soc.* **111**, 774; LAPWORTH, PEARSON, ROYLE, *Soc.* **111**, 786) oder von β-[3.4-Dimethoxy-benzoyl]-propionsäure (BARGELLINI, GIUA, *G.* **42** I, 205) mit Permanganat in alkal. Lösung. — Überführung in eine Quecksilber enthaltende Verbindung durch Erhitzen mit Quecksilberoxyd auf 140—150°: BAYER & Co., D. R. P. 249332; *C.* **1912** II, 465; *Frdl.* **11**, 1103.

CO_2H (1), 2, $O \cdot CH_3$ (3), $O \cdot CH_3$ (4), 5, 6

3-Methoxy-4-äthoxy-benzoesäure, Äthylӓthervanillinsäure $C_{10}H_{12}O_4 = (C_2H_5 \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CO_2H$ *(S. 394)*. *B.* Bei der Belichtung von Vanillinäthyläther in Benzol-Lösung mit Sonnenlicht (PUXEDDU, *R. A. L.* [5] **20** II, 722). Bei der Oxydation von Zingeronäthyläther (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 623) mit Permanganat in alkal. Lösung (NOMURA, *Soc.* **111**, 774). — Nadeln (aus Benzol). F: 195—196° (PU.; N.).

4-Oxy-3-acetoxy-benzoesäure, 3-Acetyl-protocatechusäure $C_9H_8O_5 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot CO_2H$. Wahrscheinlich identisch mit der Monoacetylprotocatechusäure von CIAMICIAN, SILBER, *B.* **25**, 1476 *(S. 395)* (E. FISCHER, BERGMANN, LIPSCHITZ, *B.* **51**, 74). — *B.* Durch teilweise Verseifung von Diacetylprotocatechusäure mit verd. Natronlauge in der Kälte (F., B., L.). — Prismen (aus Wasser). F: 202—203° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aceton und heißem Wasser, schwerer in Essigester, sehr wenig in Benzol und Chloroform. — Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

3-Methoxy-4-acetoxy-benzoesäure, Acetylvanillinsäure $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CO_2H$ *(S. 395)*. *B.* Man schüttelt eine Lösung von Vanillinsäure in Kalilauge mit einer äther. Lösung von Essigsäureanhydrid (JONA, *R. A. L.* [5] **21** II, 207). Entsteht in geringer Menge, wenn man das Ozonid des Isoeugenolacetats(?) (Ergw. Bd. VI, S. 460) mit Eisessig erhitzt (HARRIES, HAARMANN, *B.* **48**, 38). — F: 145° (H., H.), 145—146° (J.).

3.4-Diacetoxy-benzoesäure, Diacetylprotocatechusäure $C_{11}H_{10}O_6 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$ *(S. 396)*. *B.* Aus Protocatechusäure durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und wenig Zinkchlorid (E. FISCHER, BERGMANN, LIPSCHITZ, *B.* **51**, 74). — F: 157—158°. — Liefert bei teilweiser Verseifung mit verd. Natronlauge 3-Acetyl-protocatechusäure.

4-Oxy-3-benzoyloxy-benzoesäure, 3-Benzoyl-protocatechusäure $C_{14}H_{10}O_5 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Acetyl-4-benzoyl-protocatechusäure durch Erhitzen mit verd. Salzsäure in Essigsäure (E. FISCHER, BERGMANN, LIPSCHITZ, *B.* **51**, 76). — Nädelchen (aus Essigsäure). — F: 225—227° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, etwas schwerer in Essigester, sehr wenig in Benzol, Chloroform und Wasser. — Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

3-Acetoxy-4-benzoyloxy-benzoesäure, 3-Acetyl-4-benzoyl-protocatechusäure $C_{16}H_{12}O_6 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot CO \cdot O)C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 3-Acetyl-protocatechusäure in Chloroform mit Benzoylchlorid und Pyridin (E. FISCHER, BERGMANN, LIPSCHITZ, *B.* **51**, 75). — Nadeln (aus Benzol). F: 154—155° (korr.). Leicht löslich in Aceton, Essigester, warmem Benzol, Eisessig und Chloroform, etwas schwerer in Alkohol, Äther und heißem Tetrachlorkohlenstoff. — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure und Essigsäure 3-Benzoyl-protocatechusäure.

4-Oxy-3-[carbomethoxy-oxy]-benzoesäure, 3-Carbomethoxy-protocatechusäure $C_9H_8O_6 = (CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Durch teilweise Verseifung von Dicarbomethoxy-protocatechusäure mit 1n-Natronlauge bei 15—18° (E. FISCHER, FREUDENBERG, *A.* **384**, 235). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung gegen 176° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Essigester, sehr wenig in heißem Chloroform und Benzol; löslich in ca. 60 Tln. siedendem Äther. — Beim Umsetzen mit Diazomethan in Methanol + Äther und nachfolgenden Verseifen erhält man Isovanillinsäure. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine olivgrüne Färbung.

3-Methoxy-4-[carbomethoxy-oxy]-benzoesäure, Carbomethoxy-vanillinsäure $C_{10}H_{10}O_6 = (CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Vanillinsäure und Chlorameisensäuremethylester in Natronlauge (E. FISCHER, FREUDENBERG, *A.* **372**, 47). Bei der Oxydation von Carbomethoxyvanillin mit Permanganat in neutraler Lösung (F., F., *A.* **372**, 68). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 159° (korr.). Sublimiert im Kohlendioxyd-Strom bei 145° bis 150° in Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Äther, Eisessig, Essigester und Benzol, sehr wenig in Wasser und in Petroläther. Löst sich bei 20° in 15 Tln. Chloroform. Leicht löslich in Alkalien und Ammoniak.

3.4 - Bis - [carbäthoxy - oxy] - benzoesäure, Dicarbäthoxy - protocatechusäure $C_{13}H_{14}O_8 = (C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Protocatechusäure und Chlorameisensäureäthylester in Natronlauge (FRANCIS, NIERENSTEIN, *A.* 382, 202). — Blättchen (aus wäßr. Aceton). F: 122—123° (Zers.).

3 - Methoxy - 4 - [2.5 - dimethoxy - benzoyloxy] - benzoesäure, [2.5 - Dimethoxy - benzoyl]-vanillinsäure $C_{17}H_{16}O_7 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Vanillinsäure und 2.5-Dimethoxy-benzoylchlorid in Natronlauge + Aceton unter Kühlung (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 91, 183). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 176—177°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther.

4-Oxy-3-methoxy-benzoesäuremethylester, 3-Methyläther-protocatechusäure-methylester, Vanillinsäure-methylester $C_9H_{10}O_4 = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 396)*. Gibt mit absol. Salpetersäure in Äther 5-Nitro-vanillinsäuremethylester (KLEMENC, *M.* 35, 94).

4-Methoxy-3-acetoxy-benzoesäuremethylester, 4-Methyläther-3-acetyl-protocatechusäuremethylester, Acetylisovanillinsäuremethylester $C_{11}H_{12}O_5 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 3-Acetyl-protocatechusäure mit Diazomethan in Aceton + Äther (E. FISCHER, BERGMANN, LIPSCHITZ, *B.* 51, 75). — Tafeln (aus Methanol). F: 87—88°. — Liefert beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge Isovanillinsäure.

4 - Oxy - 3 - benzoyloxy - benzoesäuremethylester, 3-Benzoyl-protocatechusäuremethylester $C_{15}H_{12}O_5 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 3-Acetyl-4 - benzoyl - protocatechusäuremethylester in Aceton mit verd. Ammoniak bei Zimmertemperatur (E. FISCHER, BERGMANN, LIPSCHITZ, *B.* 51, 77). — Tafeln (aus Methanol). F: 153,5—155° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Aceton, heißem Alkohol und Essigester, schwerer in warmem Benzol und Chloroform, schwer in Petroläther.

4 - Methoxy - 3 - benzoyloxy - benzoesäuremethylester, 4-Methyläther-3-benzoyl-protocatechusäuremethylester, Benzoyl - isovanillinsäuremethylester $C_{16}H_{14}O_5 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 3-Benzoyl-protocatechusäure oder ihrem Methylester mit Diazomethan in Aceton + Äther (E. FISCHER, BERGMANN, LIPSCHITZ, *B.* 51, 77, 78). — Tafeln (aus Methanol). F: 101—102°. Leicht löslich in Aceton, Essigester, Chloroform und Benzol, schwerer in Methanol, Alkohol, Äther und Petroläther. — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Natronlauge Isovanillinsäure.

3-Methoxy-4-benzoyloxy-benzoesäuremethylester, 3-Methyläther-4-benzoyl-protocatechusäuremethylester, Benzoylvanillinsäuremethylester $C_{16}H_{14}O_5 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von Vanillinsäuremethylester in Chloroform mit Benzoylchlorid und Pyridin (E. FISCHER, BERGMANN, LIPSCHITZ, *B.* 51, 78). — Nadeln (aus Methanol). F: 104°. Sehr leicht löslich in Aceton, Essigester, Chloroform und Benzol, schwerer in Äther, Methanol, Alkohol und Benzin, sehr wenig löslich in Wasser.

4-Acetoxy-3-benzoyloxy-benzoesäuremethylester, 4-Acetyl-3-benzoyl-protocatechusäuremethylester $C_{17}H_{14}O_6 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot CO \cdot O)C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 3-Benzoyl-protocatechusäuremethylester in Chloroform mit Acetanhydrid und Pyridin (E. FISCHER, BERGMANN, LIPSCHITZ, *B.* 51, 78). — Prismen (aus Methanol). F: 54—55°. Leicht löslich in Aceton, Äther, Benzol, Essigester und Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol und Petroläther.

3-Acetoxy-4-benzoyloxy-benzoesäuremethylester, 3-Acetyl-4-benzoyl-protocatechusäuremethylester $C_{17}H_{14}O_6 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot CO \cdot O)C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 3-Acetyl-4-benzoyl-protocatechusäure in Aceton mit äther. Diazomethan-Lösung (E. FISCHER, BERGMANN, LIPSCHITZ, *B.* 51, 76). — Prismen (aus Methanol). F: 102° bis 103° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Essigester und Aceton, schwerer in Alkohol und Äther, sehr wenig löslich in Petroläther. — Liefert in Aceton-Lösung bei Einw. von verd. Ammoniak bei Zimmertemperatur 3-Benzoyl-protocatechusäuremethylester.

3 - Methoxy - 4 - [2.5 - dimethoxy - benzoyloxy] - benzoesäuremethylester, [2.5-Dimethoxy - benzoyl] - vanillinsäuremethylester $C_{18}H_{18}O_7 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Vanillinsäuremethylester und 2.5 - Dimethoxy - benzoylchlorid in verd. Natronlauge + Aceton unter Kühlung (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 91, 184). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 113—114°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, löslich in heißem Petroläther, schwer löslich in Äther.

4-Oxy-3-methoxy-benzoesäure-[β.β.β-trichlor-tert.-butylester], Vanillinsäure-[β.β.β-trichlor-tert.-butylester] $C_{12}H_{13}O_4Cl_3 = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CCl_3$. *B.* Beim Erhitzen von Vanillinsäure mit Acetonchloroform und wenig Zinkchlorid auf ca. 110° (WOLFFENSTEIN, D. R. P. 267980; *C.* 1914 I, 202; *Frdl.* 11, 903). — Krystalle. F: 130°. Löslich in organischen Lösungsmitteln.

4-Oxy-3-methoxy-benzoesäure-[4-nitro-benzylester], Vanillinsäure-[4-nitro-benzylester] $C_{15}H_{13}O_6N = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen von vanillinsaurem Natrium mit 4-Nitro-benzylbromid in 63%igem Alkohol (LYONS, REID, *Am. Soc.* **39**, 1738). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt, anscheinend unter Zersetzung, bei 140—141°.

4-Oxy-3-methoxy-benzoesäure-[2-methoxy-4-formyl-phenylester], Vanilloylvanillin $C_{16}H_{14}O_6 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CO_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CHO$. *B.* Durch Verseifen von [Carbomethoxy-vanilloyl]-vanillin mit methylalkoholischer Natronlauge (E. FISCHER, FREUDENBERG, *A.* **372**, 63). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Wasser). F: 140—141° (korr.). Leicht löslich in Methanol, Aceton, Chloroform, Eisessig, Essigester, Benzol und heißem Äther, sehr wenig löslich in Petroläther. Löst sich bei Zimmertemperatur in ca. 40 Tln. absol. Alkohol. Löslich in verd. Alkali mit gelblicher Farbe. — Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine braungrüne, in konzentrierter alkoholischer Lösung eine schwarzgrüne Färbung. Beim Kochen mit MILLONS Reagens entsteht eine schmutzigrote Färbung.

3-Methoxy-4-[carbomethoxy-oxy]-benzoesäure-[2-methoxy-4-formyl-phenylester], [Carbomethoxy-vanilloyl]-vanillin $C_{18}H_{16}O_8 = (CH_3\cdot O\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CO_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CHO$. *B.* Beim Schütteln von Carbomethoxy-vanillinsäurechlorid mit Vanillin und verd. Natronlauge in Äther unter Kühlung (E. FISCHER, FREUDENBERG, *A.* **372**, 61). — Platten (aus Essigester + Äther), Nadeln (aus Alkohol). F: 158—159° (korr.). Leicht löslich in Aceton, Essigester und Chloroform, ziemlich leicht in Methanol, Eisessig, Benzol und in heißem hochsiedendem Ligroin, schwer in Äther. Löslich in ca. 20 Tln. siedendem Alkohol.

Dicarbäthoxy-protocatechusäure-[6(?)-nitro-2-carboxy-phenylester], [Dicarbäthoxy-protocatechuyl]-[3(?)-nitro-salicylsäure] $C_{20}H_{17}O_{12}N = (C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Dicarbäthoxyprotocatechusäurechlorid, 3(?)-Nitro-salicylsäure und verd. Natronlauge in Äther unter Eiskühlung (FRANCIS, NIERENSTEIN, *A.* **382**, 202). — Nadeln (aus verd. Aceton). F: 212—214° (Zers.). Löslich in Methanol, Alkohol und Aceton, unlöslich in Chloroform und Benzol. — Gibt mit Benzoylchlorid und Kaliumcyanid Benzoyl-3(?)-nitro-salicylsäure und ein Nitril, das beim Verseifen 3.4-Dioxy-phenylglyoxylsäure liefert.

4-Oxy-3-methoxy-benzoesäure-[4-carboxy-phenylester], Vanilloyl-[4-oxy-benzoesäure] $C_{15}H_{12}O_6 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen von [Carbomethoxy-vanilloyl]-[4-oxy-benzoesäure] mit verd. Ammoniak (E. FISCHER, FREUDENBERG, *A.* **372**, 51). — Blättchen (aus verd. Methanol), Nadeln oder Prismen (aus heißem Chloroform + Benzol). F: 227° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Äther, Essigester, Eisessig und Aceton, schwer in Chloroform und Benzol, unlöslich in Petroläther und kaltem Wasser. Löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in ca. 35 Tln. 96%igem Alkohol. — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine gelblichgrüne, mit MILLONS Reagens eine grauviolette Färbung.

Vanilloyl-[4-oxy-benzoyl]-[4-oxy-benzoesäure] $C_{22}H_{16}O_8 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von [Carbomethoxy-vanilloyl]-[4-oxy-benzoyl]-[4-oxy-benzoesäure] mit verd. Ammoniak und wenig Pyridin (E. FISCHER, FREUDENBERG, *A.* **372**, 55). — Nadeln oder Prismen mit 1 CH_4O (aus Methanol). Gibt bei 100° das Methanol ab und schmilzt bei 241° (korr.). Unlöslich in Wasser und Petroläther, sehr wenig löslich in Äther, Chloroform und Benzol, löslich in Eisessig und Aceton in der Wärme. Löslich in ca. 100 Tln. heißem Essigester oder Alkohol. Ziemlich leicht löslich in verd. Sodalösung. — Gibt mit Eisenchlorid eine schwache Braunfärbung.

Vanilloyl-bis-[4-oxy-benzoyl]-[4-oxy-benzoesäure] $C_{29}H_{20}O_{10} = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Verseifen von [Carbomethoxy-vanilloyl]-bis-[4-oxy-benzoyl]-[4-oxy-benzoesäure] mit methylalkoholischem Ammoniak und Pyridin in Aceton (E. FISCHER, FREUDENBERG, *A.* **372**, 59). — Mikroskopische Plättchen (aus Aceton + Methanol), Nädelchen (aus Eisessig). F: 254° (korr.). Löslich in Aceton und Eisessig in der Wärme, sehr wenig löslich in Methanol, Alkohol, Äther, Essigester, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther. Löslich in verd. Alkalien, schwerer in Sodalösung und Ammoniak.

3.4-Dimethoxy-benzoesäure-[4-carbomethoxy-phenylester], Veratroyl-[4-oxy-benzoesäure-methylester] $C_{17}H_{16}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von Veratrumsäurechlorid mit 4-Oxy-benzoesäuremethylester und Natronlauge in Äther (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **85**, 314). — Nadeln (aus Benzol und Petroläther). F: 148° bis 149°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und heißem Ligroin, schwer in Petroläther und kaltem Ligroin.

3-Methoxy-4-[carbomethoxy-oxy]-benzoesäure-[4-carboxy-phenylester], [Carbomethoxy-vanilloyl]-[4-oxy-benzoesäure] $C_{17}H_{14}O_8 = (CH_3\cdot O\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot$

O)C_6H_3·CO_2·C_6H_4·CO_2H. *B.* Beim Schütteln von Carbomethoxy-vanillinsäurechlorid mit 4-Oxy-benzoesäure und verd. Natronlauge in Äther (E. FISCHER, FREUDENBERG, *A.* **372**, 50). — Mikroskopische Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 219° (korr.). Leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in Chloroform, Essigester, Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser, Benzol und Petroläther. Löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in ca. 185 Tln. Äther. Leicht löslich in kalten verdünnten Alkalien.

[Carbomethoxy-vanilloyl]-[4-oxy-benzoyl]-[4-oxy-benzoesäure] $C_{24}H_{18}O_{10}$ = (CH_3·O·CO·O)(CH_3·O)C_6H_3·CO_2·C_6H_4·CO_2·C_6H_4·CO_2H. *B.* Beim Schütteln von Carbomethoxy-vanillinsäurechlorid mit [4-Oxy-benzoyl]-[4-oxy-benzoesäure] und verd. Natronlauge in Äther (E. FISCHER, FREUDENBERG, *A.* **372**, 54). — Nadeln (aus Aceton oder Eisessig), Blättchen (aus Aceton + Alkohol). F: 244—246° (korr.) (Zers.). Schwer löslich in kaltem Aceton, noch schwerer in Methanol, Alkohol, Chloroform und Essigester, sehr schwer in Wasser, Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther und Ligroin. Löst sich bei 20° in ca. 12 Tln. Pyridin, in der Hitze in ca. 40 Tln. Aceton oder Eisessig. Sehr wenig löslich in verd. Alkali.

[Carbomethoxy-vanilloyl]-bis-[4-oxy-benzoyl]-[4-oxy-benzoesäure] $C_{31}H_{22}O_{12}$ = (CH_3·O·CO·O)(CH_3·O)C_6H_3·CO_2·C_6H_4·CO_2·C_6H_4·CO_2·C_6H_4·CO_2H. *B.* Beim Schütteln von [Carbomethoxy-vanilloyl]-[4-oxy-benzoylchlorid] mit [4-Oxy-benzoyl]-[4-oxy-benzoesäure] und Natronlauge in Benzol + Äther (E. FISCHER, FREUDENBERG, *A.* **372**, 58). — Blättchen (aus Acetylentetrachlorid). Schmilzt gegen 272° (korr.) (Zers.). Leicht löslich in heißem Pyridin, schwer in Amylalkohol und Eisessig, sehr wenig in Aceton, Alkohol, Essigester und Chloroform, fast unlöslich in Äther und Benzol. Löst sich in ca. 40 Tln. siedendem Acetylentetrachlorid.

[Carbomethoxy-vanilloyl]-[4-oxy-benzoyl]-[4-oxy-benzoylchlorid] $C_{24}H_{17}O_9Cl$ = (CH_3·O·CO·O)(CH_3·O)C_6H_3·CO_2·C_6H_4·CO_2·C_6H_4·COCl. *B.* Beim Behandeln von [Carbomethoxy-vanilloyl]-[4-oxy-benzoyl]-[4-oxy-benzoesäure] mit Phosphorpentachlorid in Chloroform (E. FISCHER, FREUDENBERG, *A.* **372**, 57). — Mikroskopische Blättchen (aus Benzol + hochsiedendem Ligroin). F: 170—171° (korr.). Leicht löslich in heißem Chloroform, ziemlich leicht in Benzol und Essigester in der Wärme, ziemlich schwer in heißem Aceton, sehr wenig in Äther. Löst sich in ca. 500 Tln. heißem hochsiedendem Ligroin.

[Carbomethoxy-vanilloyl]-[4-oxy-benzoylchlorid] $C_{17}H_{13}O_7Cl$ = (CH_3·O·CO·O)(CH_3·O)C_6H_3·CO_2·C_6H_4·COCl. *B.* Beim Behandeln von [Carbomethoxy-vanilloyl]-[4-oxy-benzoesäure] mit Phosphorpentachlorid in Chloroform (E. FISCHER, FREUDENBERG, *A.* **372**, 53). — Nädelchen (aus Chloroform + Äther), mikroskopische Blätter und Nadeln (aus Benzol + hochsiedendem Ligroin). F: 128—129° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Essigester, Aceton und Benzol. In der Siedehitze löst sich 1 Teil in ca. 50 Tln. Äther oder 50—60 Tln. hochsiedendem Ligroin. — Wird durch Wasser nur langsam zersetzt.

4-Oxy-3-[3.4-dioxy-benzoyloxy]-benzoesäure, Diprotocatechusäure $C_{14}H_{10}O_7$ = $(HO)_2C_6H_3$·CO_2·C_6H_3(OH)·CO_2H. Zur Konstitution vgl. E. FISCHER, BERGMANN, LIPSCHITZ, *B.* **51**, 52. — *B.* Durch Umsetzen von Dicarbomethoxy-protocatechusäurechlorid in Aceton im Wasserstoff-Strom mit 3-Carbomethoxy-protocatechusäure und Natronlauge und Verseifen des Reaktionsproduktes mit Ammoniak (E. FISCHER, FREUDENBERG, *A.* **384**, 238). — Wasserhaltige Nadeln (aus Wasser). Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 237—239° (korr.) (geringe Zersetzung). Leicht löslich in Methanol und Aceton, schwerer in Äther und Essigester, fast unlöslich in Benzol und Ligroin. Löst sich bei Zimmertemperatur in ca. 2500 Tln. Wasser. — Gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung.

3-Methoxy-4-[3.4-dimethoxy-benzoyloxy]-benzoesäuremethylester, Veratroylvanillinsäuremethylester $C_{18}H_{18}O_7$ = $(CH_3·O)_2C_6H_3$·CO_2·$C_6H_3(O·CH_3)$·CO_2·CH_3. *B.* Beim Schütteln von 3.4-Dimethoxy-benzoylchlorid mit Vanillinsäuremethylester und Natronlauge in Äther (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **85**, 313). — Nadeln (aus Benzol und Petroläther). F: 128° bis 129°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Äther, sehr wenig in Ligroin und Petroläther.

3.4-Dimethoxy-benzoylchlorid, Dimethylätherprotocatechusäurechlorid, Veratroylchlorid $C_9H_9O_3Cl$ = $(CH_3·O)_2C_6H_3$·COCl *(S. 397)*. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf Veratrumsäure ohne Lösungsmittel (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **85**, 313). — F: 68—69°; Kp: ca. 290° (RYAN, WALSH, *Proc. Roy. Dublin Soc.* **1916**, 119; *Chem. Abstr.* **1916**, 2210).

3-Methoxy-4-[carbomethoxy-oxy]-benzoylchlorid, 3-Methyläther-4-carbomethoxy-protocatechusäurechlorid, Carbomethoxy-vanillinsäurechlorid $C_{10}H_9O_5Cl$ = (CH_3·O·CO·O)(CH_3·O)C_6H_3·COCl. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf Carbomethoxyvanillinsäure (E. FISCHER, FREUDENBERG, *A.* **372**, 49). — Nadeln (aus Ligroin).

F: 79°. Kp_{11}: gegen 180°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Essigester, sehr wenig in Petroläther. Löst sich bei 20° in ca. 10 Tln. Äther. — Wird von Wasser sehr langsam zersetzt.

3.4-Bis-[carbäthoxy-oxy]-benzoylchlorid, Dicarbäthoxy-protocatechusäure-chlorid $C_{13}H_{13}O_7Cl = (C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot COCl$. *B.* Beim Behandeln von Dicarbäthoxy-protocatechusäure mit Phosphorpentachlorid (FRANCIS, NIERENSTEIN, *A.* **382**, 202). — Krystalle (aus Ligroin + Chloroform). F: 55°.

4-Oxy-3-methoxy-benzaminoessigsäure, Vanilloyl-glycin, 4-Oxy-3-methoxy-hippursäure $C_{10}H_{11}O_5N = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Schütteln von [Carbomethoxy-vanilloyl]-glycinäthylester mit 1n-Natronlauge (E. FISCHER, FREUDENBERG, *A.* **372**, 66). — Krystalle mit ca. 1 Mol H_2O (aus Wasser), mikroskopische Prismen (aus Methanol oder Alkohol + Äther). Schmilzt wasserfrei bei 169—170° (korr.). Schmeckt sauer und bitter. Leicht löslich in Methanol, schwerer in Alkohol, Aceton und Essigester, schwer in Äther, sehr wenig in Chloroform. — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid erst eine violette Färbung, schließlich einen violetten Niederschlag; verhält sich ähnlich gegen MILLONS Reagens.

3-Methoxy-4-[carbomethoxy-oxy]-benzaminoessigsäureäthylester, [Carbomethoxy-vanilloyl]-glycinäthylester $C_{14}H_{17}O_7N = (CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Carbomethoxyvanillinsäurechlorid und Glycinäthylester in Äther (E. FISCHER, FREUDENBERG, *A.* **372**, 64). — Blättchen (aus verd. Alkohol) oder Nadeln (aus verd. Methanol, Alkohol oder Aceton). F: 93—94° (korr.). Leicht löslich in Methanol, Aceton, Chloroform, Eisessig, Essigester und heißem Benzol, schwer in Petroläther, sehr wenig in kaltem Äther. Löst sich bei 20° in ca. 10 Tln. Alkohol, bei 80° in ca. 85 Tln. Wasser.

3.4-Dioxy-benzonitril, Protocatechusäurenitril, 4-Cyan-brenzcatechin $C_7H_5O_2N = (HO)_2C_6H_3 \cdot CN$ *(S. 398)*. *B.* Durch Behandeln von 3.4-Diacetoxy-benzonitril mit 2n-Natronlauge (HOESCH, v. ZARZECKI, *B.* **50**, 466). — Gelbliche Nadeln (aus Xylol). F: 156°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Wasser, schwer in Ligroin, Benzol und Xylol.

3-Methoxy-4-acetoxy-benzonitril, Acetyl-vanillinsäurenitril $C_{10}H_9O_3N = (CH_3 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CN$ *(S. 398)*. Liefert bei Einw. von kalter Salpetersäure (D: 1,52) Acetyl-5-nitro-vanillinsäurenitril (BORSCHE, *B.* **50**, 1346).

3.4-Diacetoxy-benzonitril, Diacetyl-protocatechusäurenitril $C_{11}H_9O_4N = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen von Protocatechualdoxim mit Essigsäureanhydrid auf 125° (HOESCH, v. ZARZECKI, *B.* **50**, 466). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 87°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser.

Substitutionsprodukte der Protocatechusäure.

2-Brom-3.4-dimethoxy-benzoesäure, 2-Brom-veratrumsäure $C_9H_9O_4Br = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2Br \cdot CO_2H$ *(S. 400)*. *B.* Durch Behandeln von 2-Brom-5-amino-veratrumsäure mit Amylnitrit in Alkohol (SIMONSEN, RAU, *Soc.* **113**, 789). — F: 201—202°.

5-Brom-3.4-dioxy-benzoesäure, 5-Brom-protocatechusäure $C_7H_5O_4Br = (HO)_2C_6H_2Br \cdot CO_2H$ *(S. 400)*. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 5-Brom-veratrumaldehyd mit methylalkoholischer Kalilauge auf 100° (PSCHORR, *A.* **391**, 32). — F: 227—229° (korr.).

5-Brom-4-oxy-3-methoxy-benzoesäure, 5-Brom-vanillinsäure $C_8H_7O_4Br = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_2Br \cdot CO_2H$ *(S. 400)*. *B.* Beim Kochen von 5-Brom-4-oxy-3-methoxy-benzonitril mit 20%iger Natronlauge (BRADY, DUNN, *Soc.* **107**, 1860). — F: 221°.

5-Brom-3.4-dimethoxy-benzoesäure, 5-Brom-veratrumsäure $C_9H_9O_4Br = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2Br \cdot CO_2H$ *(S. 400)*. *B.* Aus 5-Brom-veratrumaldehyd durch Oxydation mit Permanganat in Aceton oder (neben anderen Produkten) durch Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge auf 100° (PSCHORR, *A.* **391**, 31). Durch Behandeln von 5-Brom-2-amino-veratrumsäure mit Amylnitrit in Alkohol (SIMONSEN, RAU, *Soc.* **113**, 789). — F: 191° (S., R.), 192—193° (korr.) (P.).

5-Brom-4-oxy-3-methoxy-benzonitril, 5-Brom-vanillinsäurenitril, 6-Brom-4-cyan-brenzcatechin-2-methyläther $C_8H_6O_2NBr = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_2Br \cdot CN$. *B.* Man verseift 5-Brom-3-methoxy-4-acetoxy-benzonitril durch kurzes Kochen mit verd. Natronlauge (BRADY, DUNN, *Soc.* 107, 1860). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144°. — **Natriumsalz.** Platten.

5-Brom-3-methoxy-4-acetoxy-benzonitril, Acetyl-5-brom-vanillinsäurenitril $C_{10}H_8O_3NBr = (CH_3 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_2Br \cdot CN$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen von 5-Brom-vanillin-oxim mit Acetanhydrid (BRADY, DUNN, *Soc.* **107**, 1859). — Krystalle (aus Alkohol). F: 110—111°.

6-Brom-3.4-dimethoxy-benzoesäure, 6-Brom-veratrumsäure $C_9H_9O_4Br = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2Br \cdot CO_2H$ *(S. 400)*. *B.* Durch Kochen des Nitrils mit verd. Natronlauge (PSCHORR, *A.* **391**, 33). Beim Erhitzen von 6-Brom-veratrumaldehyd mit methylalkoholischer Kalilauge (P.). — F: 183—184°.

6-Brom-3.4-dimethoxy-benzonitril, 6-Brom-veratrumsäurenitril, 5-Brom-4-cyan-veratrol $C_9H_8O_2NBr = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2Br \cdot CN$. *B.* Beim Kochen von 6-Brom-veratrumaldoxim mit Essigsäureanhydrid (PSCHORR, *A.* **391**, 33). — Stäbchen (aus Methanol). F: 118—119° (korr.).

2.5.6-Tribrom-3.4-dioxy-benzoesäure, 2.5.6-Tribrom-protocatechusäure $C_7H_3O_4Br_3 = (HO)_2C_6Br_3 \cdot CO_2H$ *(S. 401).* Spaltet beim Kochen mit Wasser Kohlendioxyd ab (v. HEMMELMAYR, *M.* **34**, 376).

6-Nitroso-3.4-dimethoxy-benzoesäuremethylester, 6-Nitroso-veratrumsäure-methylester $C_{10}H_{11}O_5N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(NO) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Belichtung einer methylalkoholischen Lösung von 6-Nitro-veratrumaldehyd (BAMBERGER, ELGER, *A.* **371**, 354). — Grünliche Körner (aus Alkohol). F: 126,5—127,5°. Die Schmelze ist grün. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Chloroform, schwer in kaltem Ligroin.

2-Nitro-4-oxy-3-methoxy-benzoesäure, 2-Nitro-vanillinsäure $C_8H_7O_6N = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2H$ *(S. 401).* *B.* Beim Schütteln von 2-Nitro-vanillin mit konz. Kalilauge (JONA, *R. A. L.* [5] **21** II, 206). Beim Behandeln von Acetylvanillinsäure mit rauchender Salpetersäure (D: 1,52) unter Kühlung und Verseifen des Reaktionsproduktes mit Kalilauge (KLEMENC, *M.* **35**, 94). — Krystalle (aus Benzol). Zersetzt sich bei 246° (KL.). — Gibt beim Erhitzen mit 33%iger Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 135—140° 3-Nitro-brenzcatechin (J.). Liefert in alkoh. Lösung beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure 3-Amino-brenzcatechin-2-methyläther (J.).

2-Nitro-3.4-dimethoxy-benzoesäure, 2-Nitro-veratrumsäure $C_9H_9O_6N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2H$ *(S. 401).* *B.* Durch Oxydation von 2-Nitro-veratrumaldehyd in Aceton mit Permanganat-Lösung (PISOVSCHI, *B.* **43**, 2140). — F: 203°. Löst sich in ca. 1000 Tln. Wasser von 16° oder in 250 Tln. siedendem Wasser.

2-Nitro-3.4-dimethoxy-benzoesäuremethylester, 2-Nitro-veratrumsäuremethylester $C_{10}H_{11}O_6N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 402).* *B.* Beim Behandeln von 2-Nitro-vanillinsäure mit Diazomethan (KLEMENC, *M.* **35**, 94). — Krystalle (aus Äther). F: 126°.

2-Nitro-3.4-dimethoxy-benzoylchlorid, 2-Nitro-veratrumsäurechlorid $C_9H_8O_5NCl = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(NO_2) \cdot COCl$. *B.* Durch Behandeln von 2-Nitro-veratrumsäure mit Phosphorpentachlorid in Schwefelkohlenstoff (PISOVSCHI, *B.* **43**, 2141). — Nadeln (aus Toluol). F: 73°. Fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Benzol und Äther, leicht in Toluol, Xylol und Schwefelkohlenstoff. — Wird durch Wasser leicht zersetzt.

2-Nitro-3.4-dimethoxy-benzamid, 2-Nitro-veratrumsäureamid $C_9H_{10}O_5N_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln einer Schwefelkohlenstoff-Lösung von 2-Nitro-veratrumsäurechlorid mit 20%igem Ammoniak (PISOVSCHI, *B.* **43**, 2141). — Nadeln (aus Toluol), Tafeln (aus Wasser). F: 172°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Benzol, etwas leichter in Toluol und Xylol, fast unlöslich in Äther, Essigester, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. — Läßt sich durch alkoh. Kalilauge nicht verseifen. — Gibt mit Natriumhypobromit-Lösung bei 40° 3-Nitro-4-amino-veratrol.

5-Nitro-4-oxy-3-methoxy-benzoesäure, 5-Nitro-vanillinsäure $C_8H_7O_6N = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2H$ *(S. 402).* *B.* Neben 3.5-Dinitro-guajacol beim Erwärmen von Vanillinsäure mit 8%iger Salpetersäure im Rohr auf 48° (KLEMENC, *M.* **35**, 93). Neben geringen Mengen 3-Nitro-guajacol beim Kochen von 5-Nitro-veratrumsäure mit Anilin (KL., *M.* **33**, 386). — Krystalle (aus Wasser). F: 216°.

5-Nitro-3-oxy-4-methoxy-benzoesäure, 5-Nitro-isovanillinsäure $C_8H_7O_6N = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2H$ *(S. 402).* *B.* {Aus Acetyl-5-nitro-isovanillinsäure ..... (MATSMOTO, *B.* **11**, 133}; KLEMENC, *M.* **35**, 95). — Nadeln (aus Benzol). F: 174°.

5-Nitro-3.4-dimethoxy-benzoesäure, 5-Nitro-veratrumsäure $C_9H_9O_6N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2H$ *(S. 402).* *B.* Durch Oxydation von 5-Nitro-veratrumaldehyd mit Permanganat in alkal. Lösung (SIMONSEN, RAU, *Soc.* **113**, 24). Durch Verseifung des Methylesters mit Kalilauge (KLEMENC, *M.* **35**, 96). — Zur Darstellung durch Oxydation von 5-Nitro-3.4-dimethoxy-1-allyl-benzol mit Permanganat vgl. KL., *M.* **33**, 385. — F: 196° (KL., *M.* **35**, 96). — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) bei Zimmertemperatur 5.6-Dinitro-veratrumsäure und 3.4.5-Trinitro-veratrol (KL., *M.* **33**, 389). Beim Kochen mit Anilin erhält man 5-Nitro-vanillinsäure und geringere Mengen 3-Nitro-guajacol (KL., *M.* **33**, 386).

5-Nitro-4-oxy-3-methoxy-benzoesäuremethylester, 5-Nitro-vanillinsäure-methylester $C_9H_9O_6N = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Vanillinsäuremethylester mit absol. Salpetersäure in Äther (KLEMENC, *M.* **35**, 94). Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung von 5-Nitro-vanillinsäure (KL., *M.* **33**, 388). Beim Erwärmen von 5-Nitro-vanillinsäurechlorid mit Methanol (v. KONEK, PACSU, *B.* **51**, 861). — Gelbe Nadeln (aus Methanol oder Alkohol) oder Blättchen (aus

Äther). F: 148—149° (v. K., P.), 155° (KL., *M.* 35, 94). Leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwerer in Ligroin, unlöslich in Äther (v. K., P.). Löst sich in Alkalien mit roter Farbe (KL., *M.* 33, 388).

5-Nitro-3.4-dimethoxy-benzoesäuremethylester, 5-Nitro-veratrumsäure-methylester $C_{10}H_{11}O_6N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 402)*. *B.* Beim Behandeln von 5-Nitro-isovanillinsäure mit Diazomethan (KLEMENC, *M.* 35, 95). — Gibt bei Einw. von rauchender Salpetersäure (D: 1,52) bei 60° 5.6-Dinitro-veratrumsäuremethylester (KL., *M.* 33, 390).

5-Nitro-3-methoxy-4-benzoyloxy-benzoesäuremethylester, Benzoyl-5-nitro-vanillinsäuremethylester $C_{16}H_{13}O_7N = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_2(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 5-Nitro-vanillinsäuremethylester mit Benzoylchlorid in Pyridin (v. KONEK, PACSU, *B.* 51, 862). — Gelbbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 124—125°. Löslich in Benzol, in der Wärme in Äther, Ligroin und Eisessig.

5-Nitro-4-oxy-3-methoxy-benzoylchlorid, 5-Nitro-vanillinsäurechlorid $C_8H_6O_5NCl = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_2(NO_2)\cdot COCl$. *B.* Aus 5-Nitro-vanillinsäure und Thionylchlorid auf dem Wasserbad (v. KONEK, PACSU, *B.* 51, 861). — Gelb. F: 93—94°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Ligroin und Äther, fast unlöslich in Petroläther.

5-Nitro-4-oxy-3-methoxy-benzonitril, 5-Nitro-vanillinsäurenitril, 6-Nitro-4-cyan-brenzcatechin-2-methyläther $C_8H_6O_4N_2 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_2(NO_2)\cdot CN$. *B.* Beim Schütteln von Acetyl-5-nitro-vanillinsäurenitril mit verd. Kalilauge (BORSCHE, *B.* 50, 1346). — Nadeln (aus Wasser). F: 140°.

5-Nitro-3-methoxy-4-acetoxy-benzonitril, Acetyl-5-nitro-vanillinsäurenitril $C_{10}H_8O_5N_2 = (CH_3\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_2(NO_2)\cdot CN$ *(S. 402)*. *B.* Durch Einw. von kalter Salpetersäure (D: 1,52) auf Acetyl-vanillinsäurenitril (BORSCHE, *B.* 50, 1346). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 102°.

6-Nitro-3.4-dimethoxy-benzoesäure, 6-Nitro-veratrumsäure $C_9H_9O_6N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CO_2H$ *(S. 402)*. *B.* Beim Erwärmen von diazotierter 6-Nitro-5-amino-3.4-dimethoxy-benzoesäure in Alkohol (SIMONSEN, RAU, *Soc.* 113, 26). — Farblose Nadeln (aus Wasser). F: 185—187°.

6(?)-Nitro-3.4-diäthoxy-benzoesäure, Diäthyläther-6(?)-nitro-protocatechusäure $C_{11}H_{13}O_6N = (C_2H_5\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von alkal. Permanganat-Lösung auf x-Brom-6′(?)-nitro-5.7.3′.4′-tetraäthoxy-flavon (Syst. No. 2568) (PERKIN, WATSON, *Soc.* 107, 206). — Nadeln (aus Benzol). F: 145—148°.

5-Brom-6-nitro-3.4-dimethoxy-benzoesäure, 5-Brom-6-nitro-veratrumsäure $C_9H_8O_6NBr = (CH_3\cdot O)_2C_6HBr(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 5-Brom-6-nitro-veratrumaldehyd mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung (JONES, ROBINSON, *Soc.* 111, 923). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 207°. Schwer löslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit rauchender Salpetersäure (D: 1,52) 3-Brom-4.5-dinitro-veratrol.

2.6-Dinitro-3-oxy-4-methoxy-benzoesäure, 2.6-Dinitro-isovanillinsäure $C_8H_6O_8N_2 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H(NO_2)_2\cdot CO_2H$ *(S. 403)*. *B.* {Aus Isovanillinsäure .... verd. Salpetersäure ..... *M.* 31, 720}; KLEMENC, *M.* 35, 96). — Zersetzt sich bei 207°.

5.6-Dinitro-4-oxy-3-methoxy-benzoesäure, 5.6-Dinitro-vanillinsäure $C_8H_6O_8N_2 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt ein Gemisch des Kaliumsalzes der 5.6-Dinitro-veratrumsäure mit Calciumoxyd auf 180—200° (KLEMENC, *M.* 33, 390). Durch Erhitzen von 5.6-Dinitro-veratrumsäuremethylester mit Kalilauge (KL., *M.* 33, 391). — Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 215° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser und Äther, schwerer in Benzol. — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid einen braunen Niederschlag.

5.6-Dinitro-3.4-dimethoxy-benzoesäure, 5.6-Dinitro-veratrumsäure $C_9H_8O_8N_2 = (CH_3\cdot O)_2C_6H(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von 5-Nitro-veratrumsäure mit Salpetersäure (D: 1,52) bei Zimmertemperatur, neben 3.4.5-Trinitro-veratrol (KLEMENC, *M.* 33, 389). Durch Verseifen des Methylesters mit verd. Kalilauge bei 60° (KL.). — Gelbliche Blättchen (aus Wasser). F: 193°. Leicht löslich in heißem Wasser. — Beim Erhitzen des Ammoniumsalzes für sich bezw. des Kaliumsalzes im Gemisch mit Calciumoxyd auf 180—200° erhält man 5.6-Dinitro-veratrumsäuremethylester, bezw. diesen Ester und 5.6-Dinitro-vanillinsäure. — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid einen weißen Niederschlag.

5.6-Dinitro-3.4-dimethoxy-benzoesäuremethylester, 5.6-Dinitro-veratrumsäuremethylester $C_{10}H_{10}O_8N_2 = (CH_3\cdot O)_2C_6H(NO_2)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man das Ammoniumsalz der 5.6-Dinitro-veratrumsäure für sich oder das Kaliumsalz dieser Säure im Gemisch mit Calciumoxyd auf 180—200° erhitzt (KLEMENC, *M.* 33, 390). Aus 5-Nitro-veratrumsäuremethylester beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,52) (KL.). — Nadeln (aus Methanol). F: 133—134,5°. — Gibt mit verd. Kalilauge bei 60° 5.6-Dinitro-veratrumsäure, in der Siedehitze 5.6-Dinitro-vanillinsäure.

6. ***3.5-Dioxy-benzol-carbonsäure-(1), 3.5-Dioxy-benzoesäure, Resorcin-carbonsäure-(5), α-Resorcylsäure*** $C_7H_6O_4$ = $(HO)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$ *(S. 404)*. Bezifferung der von „α-Resorcylsäure" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. — *B.* Beim Erhitzen von 3.5-Dibrom-benzoesäure mit Calciumhydroxyd und Wasser im Kupferkessel auf 160—170° (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 286266; *C.* 1915 II, 566; *Frdl.* 12, 158). — Das Monokaliumsalz zersetzt sich bei mehrstündigem Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 200—300° in sehr geringem Maße in Kohlendioxyd und Resorcin (MRAZEK, *M.* 36, 216). α-Resorcylsäure gibt mit 2 Mol Brom in Eisessig 2.4-Dibrom-3.5-dioxy-benzoesäure (v. HEMMELMAYR, *M.* 33, 994). Liefert mit 1 Mol Salpetersäure (D: 1,4) in Äther 2 (oder 4)-Nitro-3.5-dioxy-benzoesäure; ohne Lösungsmittel verläuft die Reaktion sehr heftig unter Bildung von Oxalsäure (v. H., *M.* 34, 817). Ist beständig gegen siedendes Wasser (v. H., *M.* 33, 989). Beim Erhitzen von α-Resorcylsäure mit Kaliumbicarbonat erhält man 2.6-Dioxy-benzol-dicarbonsäure-(1.4) (v. H., *M.* 38, 84; BRUNNER, *M.* 50, 216).

CO₂H / HO·(6, 5, 4, 3, 2, 1)·OH

3.5-Dimethoxy-benzoesäure, Dimethyläther-α-resorcylsäure $C_9H_{10}O_4$ = $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$ *(S. 405)*. *B.* Aus β-[3.5-Dimethoxy-phenyl]-propionsäure bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung (SALWAY, *Soc.* 97, 2417). — F: 180—181° (S.), 180° (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 87, 404).

3.5-Bis-[carbomethoxy-oxy]-benzoesäure, Dicarbomethoxy-α-resorcylsäure $C_{11}H_{10}O_8$ = $(CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln von α-Resorcylsäure mit Chlorameisensäuremethylester und Natronlauge (E. FISCHER, H. O. L. FISCHER, *B.* 46, 1145). — Nadeln (aus Wasser oder Äther), Tafeln (aus Aceton). F: 161—164° (korr.). In der Wärme leicht löslich in Aceton und Alkohol, ziemlich leicht in Chloroform und Wasser, ziemlich schwer in Äther, sehr wenig in kaltem Wasser.

3.5-Dimethoxy-benzoesäuremethylester, Dimethyläther-α-resorcylsäure-methylester $C_{10}H_{12}O_4$ = $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 405)*. F: 42° (KAUFFMANN, KIESER, *B.* 46, 3800 Anm. 2).

[3.5-Dimethoxy-benzoyl]-[3-oxy-benzoesäuremethylester] $C_{17}H_{16}O_6$ = $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von 3.5-Dimethoxy-benzoylchlorid mit 3-Oxy-benzoesäuremethylester und Natronlauge in Äther (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 87, 412). — Nadeln (aus Ligroin). F: 66—67°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, in der Wärme in Petroläther und Ligroin.

[3.5-Dimethoxy-benzoyl]-[4-oxy-benzoesäuremethylester] $C_{17}H_{16}O_6$ = $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von 3.5-Dimethoxy-benzoylchlorid mit 4-Oxy-benzoesäuremethylester und Natronlauge in Äther (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 87, 411). — Nadeln (aus Ligroin). F: 91—92°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Benzol, in der Wärme in Äther und Ligroin, fast unlöslich in Petroläther.

[3.5-Bis-(carbomethoxy-oxy)-benzoyl]-[4-oxy-benzoesäure] $C_{18}H_{14}O_{10}$ = $(CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln von 3.5-Bis-[carbomethoxy-oxy]-benzoylchlorid mit 4-Oxy-benzoesäure und Natronlauge in Aceton (E. FISCHER, H. O. L. FISCHER, *B.* 46, 1146). — Nadeln (aus Alkohol oder Äther). F: 161—163° (korr.). Leicht löslich in Aceton und warmem Chloroform, schwer in Äther, ziemlich schwer in Wasser.

[3.5-Dimethoxy-benzoyl]-[3-oxy-naphthoesäure-(2)-methylester] $C_{21}H_{18}O_6$ = $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von 3.5-Dimethoxy-benzoylchlorid mit 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester und Natronlauge in Äther (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 87, 413). — Nadeln (aus Ligroin). F: 119—120°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in heißem Ligroin, fast unlöslich in Petroläther.

3-Methoxy-4-[3.5-dimethoxy-benzoyloxy]-benzoesäuremethylester, [3.5-Dimethoxy-benzoyl]-vanillinsäuremethylester $C_{18}H_{18}O_7$ = $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von 3.5-Dimethoxy-benzoylchlorid mit Vanillinsäuremethylester und Natronlauge in Äther (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 87, 412). — Nadeln (aus Petroläther). F: 89—90°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther und Ligroin in der Kälte.

3.5-Dimethoxy-benzoylchlorid, Dimethyläther-α-resorcylsäurechlorid $C_9H_9O_3Cl$ = $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot COCl$ *(S. 406)*. *B.* Durch Erwärmen von 3.5-Dimethoxy-benzoesäure mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 87, 405). — Krystalle (aus Ligroin). F: ca. 35—36°. Kp_{16}: 157—158°. — Ist leicht veränderlich. Liefert beim Erhitzen mit Anisol in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid 3.5.4′-Trimethoxy-benzophenon; reagiert analog mit anderen Phenoläthern.

3.5-Bis-[carbomethoxy-oxy]-benzoylchlorid, Dicarbomethoxy-α-resorcylsäurechlorid $C_{11}H_9O_7Cl$ = $(CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen von Dicarbometh-

oxy-α-resorcylsäure mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (E. FISCHER, H. O. L. FISCHER, *B.* 46, 1146). — Nadeln (aus Ligroin). F: 109—110° (korr.). Leicht löslich in heißem Tetrachlorkohlenstoff. Löst sich bei 20° in ca. 4 Tln. Aceton. — Wird durch siedendes Wasser langsam zersetzt. Beim Erwärmen einer Benzol-Lösung mit Aluminiumchlorid auf 70—80° erhält man 3.5-Dioxy-benzophenon.

3.5-Dimethoxy-benzamid, Dimethyläther-α-resorcylsäureamid $C_9H_{11}O_3N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von 3.5-Dimethoxy-benzoylchlorid mit Ammoniak (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 87, 405). — Nadeln (aus Benzol). F: 148—149°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, in der Wärme in Benzol und Ligroin.

2 (oder 4)-Chlor-3.5-dimethoxy-benzoesäure, Dimethyläther-2 (oder 4)-chlor-α-resorcylsäure $C_9H_9O_4Cl = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2Cl \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von β-[2(oder 4)-Chlor-3.5-dimethoxy-phenyl]-äthylamin (SALWAY, *Soc.* 99, 1323). — F: 181° bis 182°.

2.4-Dibrom-3.5-dioxy-benzoesäure, 2.4-Dibrom-α-resorcylsäure $C_7H_4O_4Br_2 = (HO)_2C_6HBr_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von α-Resorcylsäure mit 2 Mol Brom in Eisessig (v. HEMMELMAYR, *M.* 33, 994). — Tafeln mit 3 H_2O (aus Wasser). F: 192°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und heißem Wasser, fast unlöslich in Benzol. — Gibt mit Salpetersäure (D: 1,4) unter Kühlung 4.6-Dibrom-2-nitro-3.5-dioxy-benzoesäure. Ist beständig gegen siedendes Wasser. — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. — $AgC_7H_3O_4Br_2 + 4H_2O$. Fast farblose, mikroskopische Prismen. — $Ba(C_7H_3O_4Br_2)_2 + 10H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

2.4-Dibrom-3.5-diacetoxy-benzoesäure $C_{11}H_8O_6Br_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6HBr_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 2.4-Dibrom-α-resorcylsäure mit Acetanhydrid (v. HEMMELMAYR, *M.* 33, 996). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 182—183°. Schwer löslich in kaltem, leichter in warmem Wasser, leicht löslich in Äther, Alkohol und Eisessig. — Wird durch kaltes verdünntes Ammoniak leicht verseift.

2 (oder 4)-Nitro-3.5-dioxy-benzoesäure, 2 (oder 4)-Nitro-α-resorcylsäure $C_7H_5O_6N = (HO)_2C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* In sehr geringer Menge beim Behandeln von α-Resorcylsäure mit 1 Mol Salpetersäure (D: 1,4) in Äther (v. HEMMELMAYR, *M.* 34, 818). — Dunkelrote Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich gegen 210°. Ziemlich schwer löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser, in Alkohol und Äther. — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rötlichbraune Färbung.

4.6-Dibrom-2-nitro-3.5-dioxy-benzoesäure, 4.6-Dibrom-2-nitro-α-resorcylsäure $C_7H_3O_6NBr_2 = (HO)_2C_6Br_2(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 2.4-Dibrom-α-resorcylsäure mit Salpetersäure (D: 1,4) unter Kühlung (v. HEMMELMAYR, *M.* 33, 996). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 208° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, ziemlich leicht in Wasser, schwer in Benzol. — Ist gegen siedendes Wasser beständig. — $Ag_2C_7HO_6NBr_2 + H_2O$. Orangerote, mikroskopische Prismen. — $Ba_3(C_7O_6NBr_2)_2 + 6H_2O$. Violette Krystalle.

4-Brom-2.6-dinitro-3.5-dioxy-benzoesäure, 4-Brom-2.6-dinitro-α-resorcylsäure $C_7H_3O_8N_2Br = (HO)_2C_6Br(NO_2)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 4-Brom-α-resorcylsäure mit Salpetersäure (D: 1,4) (v. HEMMELMAYR, *M.* 33, 989). — Gelbe Blätter mit 1 oder 2 H_2O (aus Wasser). F: 210° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Benzol und kaltem Wasser. — Liefert beim Kochen mit Wasser 2-Brom-4.6-dinitro-resorcin (v. H., *M.* 33, 992; vgl. *M.* 34, 379), beim Kochen mit Acetanhydrid dessen Diacetat. — $AgC_7H_2O_8N_2Br + H_2O$. Mikroskopische gelbe Blätter oder Nadeln. Wird auch bei 165° nicht wasserfrei; zersetzt sich bei weiterem Erhitzen. — $Ag_2C_7HO_8N_2Br$. Orangerote Täfelchen. — $BaC_7HO_8N_2Br + H_2O$. Orangegelbe Nadeln oder Prismen. Zersetzt sich bei ca. 170°, ohne vorher das Krystallwasser abgegeben zu haben.

2. Oxy-carbonsäuren $C_8H_8O_4$.

1. ***2.3-Dioxy-phenylessigsäure*** $C_8H_8O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Lacton [7-Oxy-2-oxo-cumaran, Syst. No. 2510] entsteht beim Erhitzen von 2-Oxy-3-methoxy-phenylessigsäure mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96); man spaltet das Lacton durch Erhitzen mit konz. Sodalösung (MOSIMANN, TAMBOR, *B.* 49, 1259, 1260). — Nadeln mit $^1/_2$ H_2O (aus Chloroform). Wird über Schwefelsäure und Ätzkali wasserfrei. Schmilzt wasserhaltig bei ca. 75°, wasserfrei bei 103—104°. — Liefert mit Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure 7-Acetoxy-2-oxo-cumaran. — Gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine grüne Färbung.

$CH_2 \cdot CO_2H$; $\cdot OH$; $\cdot OH$ (Strukturformel)

2-Oxy-3-methoxy-phenylessigsäure $C_9H_{10}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 2.3-Dimethoxy-mandelsäurenitril mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf dem Wasserbad (MOSIMANN, TAMBOR, *B.* **49**, 1258). — Tafeln (aus Essigester + Ligroin). F: 124°. — Gibt bei weiterem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) 7-Oxy-2-oxo-cumaran. Liefert bei der Einw. von Acetylchlorid und Pyridin in Eisessig 7-Methoxy-2-oxo-cumaran. — Gibt in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ eine grüne Färbung.

2.3-Dimethoxy-phenylessigsäure $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt 2.3-Dimethoxy-mandelsäurenitril mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf dem Wasserbad, behandelt das Reaktionsprodukt mit Dimethylsulfat und methylalkoholischer Kalilauge und verseift den so erhaltenen Methylester mit Kalilauge (v. KRANNICHFELDT, *B.* **46**, 4024). — Schuppen (aus Äther), Nadeln (aus Ligroin). F: 82—83°.

3-Methoxy-2-acetoxy-phenylessigsäure $C_{11}H_{12}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Methoxy-2-acetoxy-1-allyl-benzol bei Behandlung mit Ozon in Chloroform und nachfolgender Destillation mit Wasserdampf (MAJIMA, TAHARA, *B.* **48**, 1610). — F: 146°.

2. ***2.4-Dioxy-phenylessigsäure*** $C_8H_8O_4$, s. nebenstehende Formel.

$CH_2 \cdot CO_2H$ (Benzolring mit ·OH in 2- und 4-Stellung: ·OH, OH)

2.4-Dimethoxy-phenylessigsäure $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt das aus 2.4-Dimethoxy-benzaldehyd und Hippursäure durch Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat erhältliche 2-Phenyl-4-[2.4-dimethoxy-benzal]-oxazolon-(5) (Syst. No. 4300) mit 10%iger Natronlauge und oxydiert die entstandene 2.4-Dimethoxy-phenylbrenztraubensäure mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung (PSCHORR, KNÖFFLER, *A.* **382**, 56). — Nadeln (aus Äther). F: 113° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther, fast unlöslich in Wasser.

3. ***2.5-Dioxy-phenylessigsäure, Homogentisinsäure*** $C_8H_8O_4$, s. nebenstehende Formel (*S. 407*). *V.* und *B.* Zum Vorkommen im menschlichen Harn bei Alkaptonurie vgl. O. FÜRTH, Lehrbuch der physiologischen und pathologischen Chemie, Bd. II [Leipzig 1928], S. 121; vgl. a. RAVOLD, WARREN, *J. biol. Chem.* **7**, 474; OSWALD, *H.* **93**, 307. Über Bildung von Homogentisinsäure im normalen menschlichen Organismus nach Aufnahme großer Mengen von l-Tyrosin per os vgl. ABDERHALDEN, *H.* **77**, 454. Über Bildung aus 4-Amino-phenylalanin im Organismus eines Alkaptonurikers vgl. BLUM, *H.* **67**, 192. Zur Frage des Auftretens von Homogentisinsäure im normalen Eiweiß-Stoffwechsel des Menschen vgl. FÜRTH; DAKIN, *J. biol. Chem.* **8**, 11; **9**, 151; WAKEMAN, DAKIN, *J. biol. Chem.* **9**, 139; FROMHERZ, HERMANNS, *H.* **91**, 211. — Zur Isolierung der Homogentisinsäure setzt man 100 g des aus Alkaptonharn gewonnenen Bleisalzes mit 175 cm³ 2n-Schwefelsäure um, filtriert vom Bleisulfat ab, dampft im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur ein, preßt die Krystalle ab, löst in wenig Wasser, dampft nochmals im Vakuum ein, preßt ab und trocknet bei gewöhnlicher Temperatur über konz. Schwefelsäure (MÖRNER, *H.* **78**, 307 Anm. 1). — Gibt bei der Oxydation mit Natriumbichromat und verd. Schwefelsäure bei 0° oder mit wäßr. Eisenchloridlösung bei Zimmertemperatur Benzochinon-(1.4)-essigsäure-(2) (M., *H.* **78**, 306, 325). Über Farbstoffe, die durch Oxydation von Homogentisinsäure mit Luft in ammoniakalischer oder in alkoholisch-alkalischer Lösung entstehen, vgl. M., *H.* **69**, 330, 336; ADLER, *C.* **1912** I, 839. Homogentisinsäure bildet mit 1 Mol Benzochinon-(1.4)-essigsäure-(2) in Äther + Ligroin oder in Aceton + Benzol ein Chinhydron (M., *H.* **78**, 321). — Wird durch ein Enzym, das im Blutserum von Kaninchen, Hunden und normalen Menschen, aber nicht von Alkaptonurikern, enthalten ist, zerstört; hierbei entsteht wahrscheinlich Aceton (GROSS, *Bio. Z.* **61**, 165). — Nachweis und Bestimmung von Homogentisinsäure im Harn: W. WEISE in E. ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, Teil 5, 1. Hälfte [Berlin-Wien 1931], S. 551.

$CH_2 \cdot CO_2H$ (Benzolring mit ·OH und HO·)

4. ***3.4-Dioxy-phenylessigsäure, Homoprotocatechusäure*** $C_8H_8O_4$, s. nebenstehende Formel.

$CH_2 \cdot CO_2H$ (Benzolring mit ·OH und OH)

4-Oxy-3-methoxy-phenylessigsäure, Homovanillinsäure $C_9H_{10}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (*S. 409*). F: 139° (HARRIES, HAARMANN, *B.* **48**, 40).

3.4-Dimethoxy-phenylessigsäure, Homoveratrumsäure $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (*S. 409*). *B.* Durch Oxydation von 3.4-Dimethoxy-phenylbrenztraubensäure mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung (CAIN, SIMONSEN, SMITH, *Soc.* **103**, 1038). Neben überwiegenden Mengen Veratrumsäure bei der Oxydation von Eugenolmethyläther mit $KMnO_4$ in Aceton bei 0° (LUFF, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **97**, 1139). Neben Homoveratrumsäureamid

beim Kochen von Homoveratrumsäurenitril mit Barytwasser (KAUFMANN, MÜLLER, B. 51, 127). — Liefert bei der Bromierung geringe Mengen 6-Brom-3.4-dimethoxy-phenylessigsäure (PSCHORR, A. 391, 35).

3-Methoxy-4-acetoxy-phenylessigsäure, Acetylhomovanillinsäure $C_{11}H_{12}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 409)*. *B.* Aus dem Ozonid des Eugenolacetats bei der Spaltung mit Eisessig, neben anderen Verbindungen (HARRIES, HAARMANN, B. 48, 40). — F: 134° (H., H.). — Gibt mit Brom in Chloroform 6-Brom-3-methoxy-4-acetoxy-phenylessigsäure (PSCHORR, A. 391, 34).

4-Oxy-3-methoxy-phenylessigsäureäthylester, Homovanillinsäureäthylester $C_{11}H_{14}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{13-15}: 180—185° (PSCHORR, A. 391, 34). — Gibt mit Brom in Chloroform 6-Brom-4-oxy-3-methoxy-phenylessigsäureäthylester.

3.4-Dimethoxy-phenylessigsäureäthylester, Homoveratrumsäureäthylester $C_{12}H_{16}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{25}: 191° (CAIN, SIMONSEN, SMITH, *Soc.* 103, 1038).

3.4-Dimethoxy-phenylessigsäureamid, Homoveratrumsäureamid $C_{10}H_{13}O_3N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Neben Homoveratrumsäure beim Kochen von Homoveratrumsäurenitril mit Barytwasser (KAUFMANN, MÜLLER, B. 51, 127). — Krystalle. F: 145—147°.

3.4-Dimethoxy-phenylessigsäurenitril, 3.4-Dimethoxy-benzylcyanid, Homoveratrumsäurenitril $C_{10}H_{11}O_2N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus dem Oxim des Homoveratrumaldehyds durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (KAUFMANN, MÜLLER, B. 51, 127). — Nadeln (aus Äther). F: 64—65°. Kp_{10}: 171—178°.

5-Brom-3.4-dimethoxy-phenylessigsäure, 5-Brom-homoveratrumsäure $C_{10}H_{11}O_4Br = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2Br\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Umsetzung von 5-Brom-3.4-dimethoxy-benzylchlorid mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol und Verseifung des entstandenen Nitrils mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (PSCHORR, A. 391, 36). — Prismen (aus Wasser). F: 95° bis 98° (korr.).

6-Brom-4-oxy-3-methoxy-phenylessigsäure, 6-Brom-homovanillinsäure $C_9H_9O_4Br = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2Br(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung von 6-Brom-4-oxy-3-methoxy-phenylessigsäureäthylester mit siedender Alkalilauge (PSCHORR, A. 391, 34). Durch Verseifung von 6-Brom-3-methoxy-4-acetoxy-phenylessigsäure (P.). — Prismen (aus Wasser). F: 180—181°.

6-Brom-3.4-dimethoxy-phenylessigsäure, 6-Brom-homoveratrumsäure $C_{10}H_{11}O_4Br = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2Br\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 6-Brom-4-oxy-3-methoxy-phenylessigsäureäthylester durch Behandeln mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung und nachfolgendes Verseifen mit Alkalien (PSCHORR, A. 391, 35). In geringer Menge durch Bromierung von 3.4-Dimethoxy-phenylessigsäure (P.). — Krystallisiert aus heißem Wasser bei raschem Abkühlen in wasserfreien Nadeln vom Schmelzpunkt 115—116° (korr.), bei langsamem Abkühlen in Spießen mit 1 H_2O, die von 80° an sintern.

6-Brom-3-methoxy-4-acetoxy-phenylessigsäure $C_{11}H_{11}O_5Br = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2Br(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Methoxy-4-acetoxy-phenylessigsäure und Brom in Chloroform (PSCHORR, A. 391, 34). — Stäbchen (aus Chloroform). F: 170—171° (korr.).

6-Brom-4-oxy-3-methoxy-phenylessigsäureäthylester, 6-Brom-homovanillinsäureäthylester $C_{11}H_{13}O_4Br = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2Br(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Oxy-3-methoxy-phenylessigsäureäthylester und Brom in Chloroform (PSCHORR, A. 391, 34). — Prismatische Nadeln (aus 50%igem Methanol). F: 95°.

2-Nitro-3.4-dimethoxy-phenylessigsäure, 2-Nitro-homoveratrumsäure $C_{10}H_{11}O_6N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt das Nitril (s. u.) mit Methanol und Chlorwasserstoff in Äther bei 0° und erwärmt das entstandene Iminomethylätherhydrochlorid erst mit Wasser, dann mit Salzsäure (KAY, PICTET, *Soc.* 103, 955). — Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 146°. Löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser.

2-Nitro-3.4-dimethoxy-phenylessigsäurenitril, 2-Nitro-homoveratrumsäurenitril, 2-Nitro-3.4-dimethoxy-benzylcyanid $C_{10}H_{10}O_4N_2 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus 2-Nitro-3.4-dimethoxy-benzylchlorid und Kaliumcyanid in siedendem Alkohol (KAY, PICTET, *Soc.* 103, 954). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 68—69°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in kaltem, löslich in heißem Wasser. — Wird bei der Verseifung mit Kalilauge zersetzt.

5-Nitro-4-oxy-3-methoxy-phenylessigsäure, 5-Nitro-homovanillinsäure $C_9H_9O_6N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 5-Nitro-3-methoxy-4-acetoxy-1-allyl-benzol mit $KMnO_4$ in schwach essigsaurer Lösung und nachfolgendes Eindampfen mit Kalilauge (KLEMENC, *M.* 33, 382). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 217°

(Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser, Methanol und Benzol, leicht in heißem Wasser und heißem Methanol. Löslich in Alkalien mit blutroter Farbe.

5-Nitro-3.4-dimethoxy-phenylessigsäure, 5-Nitro-homoveratrumsäure $C_{10}H_{11}O_6N$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben 5-Nitro-3.4-dimethoxy-benzoesäure bei der Oxydation von 5-Nitro-3.4-dimethoxy-1-allyl-benzol mit $KMnO_4$ in essigsaurer Lösung (Klemenc, *M.* **33**, 385). Aus 5-Nitro-4-oxy-3-methoxy-phenylessigsäure durch Methylieren mit Diazomethan und Verseifen mit Kalilauge oder durch Verestern, Methylieren mit Methyljodid und Verseifen mit Kalilauge (K., *M.* **33**, 384). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 113—114°. Leicht löslich in siedendem Benzol. Alkal. Lösungen sind schwach gelb.

5-Nitro-4-oxy-3-methoxy-phenylessigsäuremethylester, 5-Nitro-homovanillinsäuremethylester $C_{10}H_{11}O_6N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Nitro-4-oxy-3-methoxy-phenylessigsäure und Methanol beim Einleiten von Chlorwasserstoff (Klemenc, *M.* **33**, 383). — Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus Methanol). F: 101—102°. Sehr leicht löslich in Benzol. — Wird durch Wasser schnell verseift.

5. ***2.a-Dioxy-phenylessigsäure, 2-Oxy-phenylglykolsäure, 2-Oxy-mandelsäure*** $C_8H_8O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

Inakt. α-Oxy-2-methoxy-phenylessigsäurenitril, inakt. 2-Methoxy-mandelsäurenitril $C_9H_9O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CN$ *(S. 410)*. Rhombische Krystalle (aus Benzol) (Bistrzycki, Paulus, Perrin, *B.* **44**, 2611). — Liefert bei Gegenwart von 73%iger Schwefelsäure mit Phenol 4'-Oxy-2-methoxy-diphenylacetamid und das Lacton der 2-Oxy-2'-methoxy-diphenylessigsäure; reagiert analog mit o-Kresol (Bi., P., P.); bei den Umsetzungen mit m-Kresol (Stoermer, Friemel, *B.* **44**, 3262; Stockmann, *B.* **45**, 2548) und mit p-Kresol (Bi., P., P.) entstehen nur die entsprechenden Lactone. Wird bei der Einw. von $^1/_2$ Mol rechtsdrehendem 1-[α-Amino-benzyl]-naphthol-(2) teilweise unter Bildung des 2-Methoxy-benzalderivats dieser Base gespalten; das nicht umgesetzte 2-Methoxy-mandelsäurenitril dreht schwach nach links (Betti, van Giffen, *G.* **42** I, 320).

6. ***4.a-Dioxy-phenylessigsäure, 4-Oxy-phenylglykolsäure, 4-Oxy-mandelsäure*** $C_8H_8O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende 4-Oxy-mandelsäure*** $C_8H_8O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. 4-Oxy-mandelsäure durch Krystallisation des Cinchoninsalzes aus Wasser; das Cinchoninsalz der rechtsdrehenden Säure bleibt in Lösung (Ellinger, Kotake, *H.* **65**, 410). — Blättchen mit 1 H_2O (aus Wasser); wird im Vakuum wasserfrei. F: 103—104° (wasserfrei). $[\alpha]_D$: +144,4° (in Wasser; p = 1,5). — $Ca(C_8H_7O_4)_2 + 5^1/_2H_2O$. Tafeln. Wird bei 105° wasserfrei.

b) ***Linksdrehende 4-Oxy-mandelsäure*** $C_8H_8O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. 4-Oxy-mandelsäure durch Krystallisation des Cinchoninsalzes aus Wasser; das Cinchoninsalz der linksdrehenden Säure scheidet sich zuerst aus (Ellinger, Kotake, *H.* **65**, 410). — Krystalle mit $^1/_2H_2O$ (aus Wasser); wird im Vakuum wasserfrei. F: 102—103° (wasserfrei). $[\alpha]_D$: —144,4° (in Wasser; p = 1,5). — $Ca(C_8H_7O_4)_2 + 5^1/_2H_2O$. Tafeln. Wird bei 105° wasserfrei. — Cinchoninsalz. Prismen (aus Wasser).

c) ***Inakt. 4-Oxy-mandelsäure*** $C_8H_8O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ *(S. 410)*. *B.* Durch Reduktion von 4-Oxy-phenylglyoxylsäure mit Natriumamalgam in wäßr. Lösung (Ellinger, Kotake, *H.* **65**, 409; vgl. Fromherz, *H.* **70**, 356). Durch Verseifen von 4.α-Dibenzoyloxy-phenylessigsäureamid mit siedender Natronlauge (Aloy, Rabaut, *Bl.* [4] **11**, 392). In geringer Menge durch Einw. von salpetriger Säure auf 4-Oxy-α-amino-phenylessigsäure (F.). — Blättchen mit 1 H_2O (aus Wasser), Nadeln mit 1 H_2O (aus Äther + Ligroin). Schmilzt wasserhaltig bei 83—84° (F.), wasserfrei bei 105—106° (E., K.) bezw. bei 107—108° (F.). Sehr leicht löslich in Wasser (E., K.).

α-Oxy-4-methoxy-phenylessigsäure, 4-Methoxy-mandelsäure $C_9H_{10}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ *(S. 410)*. *B.* Aus 4-Methoxy-α-benzoyloxy-phenylessigsäurenitril durch Einw. von kalter rauchender Salzsäure (Aloy, Rabaut, *Bl.* [4] **11**, 393). Durch Einw. von salpetriger Säure auf 4-Methoxy-α-amino-phenylessigsäure (A., R., *Bl.* [4] **9**, 763). — Gibt beim Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure 4-Oxy-phenylessigsäure (A., R., *Bl.* [4] **9**, 763).

4-Methoxy-α-benzoyloxy-phenylessigsäureamid, Benzoat des 4-Methoxy-mandelsäureamids $C_{16}H_{15}O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 4-Methoxy-α-benzoyloxy-phenylessigsäurenitril mit 80%iger Essigsäure in Gegenwart

von etwas Zink oder Zinkoxyd (ALOY, RABAUT, *Bl.* [4] **19**, 45). — Krystalle. F: 155°. Löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

4.α-Dibenzoyloxy-phenylessigsäureamid, Dibenzoat des 4-Oxy-mandelsäureamids $C_{22}H_{17}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 4.α-Dibenzoyloxy-phenylessigsäurenitril durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° im Einschlußrohr (ALOY, RABAUT, *Bl.* [4] **11**, 391) oder durch Kochen mit 80%iger Essigsäure unter Zusatz von etwas Zink oder Zinkoxyd (A., R., *Bl.* [4] **19**, 45). — Krystalle. F: 183—184°. Löslich in Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser.

α-**Oxy-4-methoxy-phenylessigsäurenitril, 4-Methoxy-mandelsäurenitril, Anisaldehydcyanhydrin** $C_9H_9O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CN$ *(S. 411). Darst.* Man suspendiert die Bisulfitverbindung aus 40 g Anisaldehyd und 115 cm³ käuflicher $NaHSO_3$-Lösung in 20—30 cm³ Wasser, fügt unter Eiskühlung eine konzentrierte wäßrige Lösung von 27 g Kaliumcyanid zu, äthert nach 1½—2 Stdn. aus, verdunstet im Vakuum und krystallisiert aus Äther-Petroläther um; Ausbeute 61% der Theorie (BISTRZYCKI, PAULUS, PERRIN, *B.* **44**, 2597). — Prismen. F: 57—58° (BI., P., P.), 65° (BETTI, VAN GIFFEN, *G.* **42** I, 317). — Gibt mit Phenol in Gegenwart von 73%iger Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur 4-Oxy-4′-methoxy-diphenylacetonitril (BI., P., P.; vgl. STOERMER, *B.* **44**, 1862); analog verlaufen die Reaktionen mit o-Kresol, Brenzcatechin, Anisol, Phenetol und Veratrol (BI., P., P.), während man bei der Umsetzung mit p-Kresol das Lacton der 6-Oxy-4′-methoxy-3-methyl-diphenylessigsäure (ST.; BI., P., P.), bei der Umsetzung mit β-Naphthol das Lacton der [4-Methoxy-phenyl]-[2-oxy-naphthyl-(1)]-essigsäure (BI., P., P.) erhält. Wird bei der Einw. von ½ Mol rechtsdrehendem 1-[α-Amino-benzyl]-naphthol-(2) teilweise unter Bildung des Anisalderivats dieser Base gespalten; das nicht umgesetzte Anisaldehydcyanhydrin ist schwach linksdrehend (BE., VAN G.). — Calciumsalz. *B.* Aus Anisaldehyd und Calciumcyanid in Wasser (FRANZEN, RYSER, *J. pr.* [2] **88**, 300). Lachsfarbenes Pulver.

4-Methoxy-α-benzoyloxy-phenylessigsäurenitril, Benzoat des 4-Methoxy-mandelsäurenitrils $C_{16}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CN$ *(S. 411).* Liefert bei Einw. von rauchender Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur 4-Methoxy-mandelsäure (ALOY, RABAUT, *Bl.* [4] **11**, 393), beim Kochen mit 80%iger Essigsäure unter Zusatz von etwas Zink oder Zinkoxyd 4-Methoxy-α-benzoyloxy-phenylessigsäureamid (A., R., *Bl.* [4] **19**, 45). Beim Sättigen der Lösung in absol. Alkohol mit Ammoniak entsteht Benzamid (DAVIS, *Soc.* **97**, 952).

4.α-Dibenzoyloxy-phenylessigsäurenitril, Dibenzoat des 4-Oxy-mandelsäurenitrils $C_{22}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Durch Schütteln von 4-Oxy-benzaldehyd mit 2 Mol wäßr. Kaliumcyanid-Lösung und 2 Mol Benzoylchlorid (ALOY, RABAUT, *Bl.* [4] **11**, 390). — Nadeln (aus Chloroform + Äther). F: 143—144°. Sehr leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Wasser, Äther und verd. Alkohol. — Gibt beim Kochen mit Natronlauge 4-Oxy-mandelsäure (A., R., *Bl.* [4] **11**, 392). Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° (A., R., *Bl.* [4] **11**, 391) oder beim Kochen mit 80%iger Essigsäure unter Zusatz von etwas Zink oder Zinkoxyd (A., R., *Bl.* [4] **19**, 45) 4.α-Dibenzoyloxy-phenylessigsäureamid.

7. ***3.4-Dioxy-2-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 3.4-Dioxy-2-methyl-benzoesäure, 3.4-Dioxy-o-toluylsäure, 2-Methyl-protocatechusäure*** $C_8H_8O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 3.4-Carbonyldioxy-2-methyl-benzoesäure (Syst. No. 2895) mit Wasser (PERKIN, *Soc.* **109**, 919). — Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 200—202°. Leicht löslich in Methanol und in heißem Wasser, löslich in Äther, fast unlöslich in Benzol. — Gibt beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 170—180° 2.3-Dioxy-toluol. Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Die Lösung in Methanol färbt sich auf Zusatz von methylalkoholischer Kalilauge grün; an der Luft wird diese grüne Lösung erst gelb, dann weinrot und scheidet ein Kaliumsalz aus, dessen weinrote Lösung in Wasser auf Zusatz von Salzsäure gelb wird. Gibt mit Eisenchlorid in Wasser eine grüne Färbung, die auf Zusatz von Ammoniumcarbonat in Carminrot übergeht.

[Strukturformel: Benzolring mit CO_2H (oben), CH_3, OH, OH]

3.4-Dimethoxy-2-methyl-benzoesäure $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.4-Dioxy-2-methyl-benzoesäure und Dimethylsulfat in Natriummethylat-Lösung (PERKIN, *Soc.* **109**, 921). Neben anderen Verbindungen bei der Oxydation von Berberiden (Syst. No. 2723) mit Permanganat in Aceton (P., *Soc.* **113**, 762). — Tafeln (aus Eisessig). F: 184° (P., *Soc.* **113**, 762). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in Sodalösung 3.4-Dimethoxy-phthalsäure (P., *Soc.* **109**, 921).

3.4-Dimethoxy-2-methyl-benzoesäuremethylester $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.4-Dimethoxy-2-methyl-benzoesäure durch Erhitzen mit Phosphortri-

chlorid und Kochen des entstandenen Chlorids mit Methanol (PERKIN, *Soc.* **109**, 921). — Nadeln (aus Petroläther). F: 46—48°. Kp_{14}: 168°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

8. ***4.5-Dioxy-2-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 4.5-Dioxy-2-methyl-benzoesäure, 4.5-Dioxy-o-toluylsäure, 6-Methyl-protocatechusäure*** $C_8H_8O_4$, s. nebenstehende Formel.

CO_2H / $\cdot CH_3$ / HO$\cdot$ / OH

4.5-Dimethoxy-2-methyl-benzoesäure $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 412)*. *B.* Das Nitril (s. u.) entsteht aus 3.4-Dimethoxy-6-amino-toluol beim Diazotieren und Umsetzen mit Kaliumcuprocyanid-Lösung; man verseift das Nitril durch Kochen mit Barytwasser (LUFF, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **97**, 1135, 1136). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung 4.5-Dimethoxy-phthalsäure.

4.5-Dimethoxy-2-methyl-benzonitril $C_{10}H_{11}O_2N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CN$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Wasser). F: 81° (LUFF, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **97**, 1136). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

9. ***4.6-Dioxy-2-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 4.6-Dioxy-2-methyl-benzoesäure, 4.6-Dioxy-o-toluylsäure, Orsellinsäure*** $C_8H_8O_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 412)*. Zur Konstitution vgl. noch E. FISCHER, HOESCH, *A.* **391**, 349; THIEL, *A.* **394**, 108. — *B.* Durch Verseifung von Dicarbomethoxyorsellinsäure bezw. Dicarbäthoxyorsellinsäure mit 1 n-Natronlauge (HOESCH, *B.* **46**, 886, 888).

CO_2H / HO$\cdot$ / $\cdot CH_3$ / OH

6-Oxy-4-methoxy-2-methyl-benzoesäure, 4-Methyläther-orsellinsäure, Everninsäure $C_9H_{10}O_4 = (HO)(CH_3\cdot O)C_6H_2(CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 413)*. *B.* Durch Verseifung von Everninsäuremethylester (S. 202) mit konz. Schwefelsäure bei 25°, rascher bei 45° (E. FISCHER, HOESCH, *A.* **391**, 367). Durch Verseifung von Carbomethoxyeverninsäure (s. u.) mit 1n-Natronlauge bei Zimmertemperatur (HOESCH, *B.* **46**, 892). Durch Kochen von Evernsäure mit verd. Kalilauge unter Luftabschluß (HESSE, *J. pr.* [2] **92**, 434). — Nadeln (aus Essigester + Ligroin oder aus Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen (0,5°/Sek.) gegen 170° (Zers.) (F., HOE., *A.* **391**, 368, 369), bei langsamem Erhitzen (5°/Min.) bei 163—164° (Zers.) (HE.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, schwerer in Äther, Benzol und Ligroin (F., HOE.). — Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig bei 30° 3 (oder 5)-Nitro-6-oxy-4-methoxy-2-methyl-benzoesäure, beim Erwärmen mit 10 Tln. konz. Salpetersäure 3.5-Dinitro-6-oxy-4-methoxy-2-methyl-benzoesäure (HE., *J. pr.* [2] **92**, 435, 436; vgl. *A.* **117**, 300). — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung (F., HOE.).

4-Oxy-6-methoxy-2-methyl-benzoesäure, 6-Methyläther-orsellinsäure $C_9H_{10}O_4 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_2(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung von 6-Methoxy-4-[carbomethoxy-oxy]-2-methyl-benzoesäure (s. u.) mit 1 n-NaOH bei Zimmertemperatur (E. FISCHER, HOESCH, *A.* **391**, 372). — Prismen (aus Essigester + Ligroin). Zersetzt sich bei raschem Erhitzen gegen 175°. In den meisten organischen Lösungsmitteln schwerer löslich als Everninsäure. — Gibt in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ eine gelbrote Färbung.

4-Methoxy-6-acetoxy-2-methyl-benzoesäure, Acetyleverninsäure $C_{11}H_{12}O_5 = (CH_3\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_2(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von Everninsäure mit 4 Tln. Acetanhydrid auf 90—100° (HESSE, *J. pr.* [2] **92**, 434). — Prismen (aus Benzol). F: 111°.

6-Oxy-4-[carbomethoxy-oxy]-2-methyl-benzoesäure, 4-Carbomethoxy-orsellinsäure $C_{10}H_{10}O_6 = (CH_3\cdot O_2C\cdot O)(HO)C_6H_2(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Orsellinsäure und 1,1 Mol Chlorameisensäuremethylester in verd. Natronlauge in der Kälte (E. FISCHER, HOESCH, *A.* **391**, 364). — Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 153—154° (korr.) nach vorherigem Sintern. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, Äther und Chloroform, ziemlich leicht in heißem Benzol, sehr wenig in Ligroin. — Gibt in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ eine tief rotviolette Färbung.

6-Methoxy-4-[carbomethoxy-oxy]-2-methyl-benzoesäure, 6-Methyläther-4-carbomethoxy-orsellinsäure $C_{11}H_{12}O_6 = (CH_3\cdot O_2C\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_2(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen von 6-Methoxy-4-[carbomethoxy-oxy]-2-methyl-benzoesäuremethylester (S. 202) mit konz. Schwefelsäure bei 25° (E. FISCHER, HOESCH, *A.* **391**, 371). — Nadeln (aus Essigester + Ligroin). F: 145° (korr.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

4-Methoxy-6-[carbomethoxy-oxy]-2-methyl-benzoesäure, 4-Methyläther-6-carbomethoxy-orsellinsäure, Carbomethoxy-everninsäure $C_{11}H_{12}O_6 = (CH_3\cdot$

$O_2C\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_2(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Carbomethoxy-everninaldehyd (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 620) mit $KMnO_4$ bei Gegenwart von Magnesiumsulfat in wäßr. Aceton (HOESCH, *B.* **46**, 891). — Nadeln (aus Ligroin oder Essigester). Zersetzt sich bei raschem Erhitzen gegen 100°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Liefert bei Einw. von 1n-Natronlauge bei Zimmertemperatur Everninsäure.

4.6-Bis-[carbomethoxy-oxy]-2-methyl-benzoesäure, Dicarbomethoxy-orsellinsäure $C_{12}H_{12}O_8 = (CH_3\cdot O_2C\cdot O)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Orsellinsäure und 2,2 Mol Chlorameisensäuremethylester in 1n-Natronlauge in der Kälte (E. FISCHER, HOESCH, *A.* **391**, 366). Durch Oxydation von Dicarbomethoxy-orcylaldehyd (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 620) mit $KMnO_4$ in wäßr. Aceton bei 40—45° (HOESCH, *B.* **46**, 887). — Nadeln (aus Essigester + Ligroin). F: ca. 133° (korr; Zers.); leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer in Benzol, sehr wenig in Ligroin (F., H.). — Gibt mit kalter verdünnter Natronlauge Orsellinsäure (H.).

4.6-Bis-[carbäthoxy-oxy]-2-methyl-benzoesäure, Dicarbäthoxy-orsellinsäure $C_{14}H_{16}O_8 = (C_2H_5\cdot O_2C\cdot O)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Dicarbäthoxy-orcylaldehyd (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 620) mit $KMnO_4$ in wäßr. Aceton bei 40—45° (HOESCH, *B.* **46**, 889). — Prismen (aus Äther + Ligroin beim Verdunsten). F: ca. 112° (Zers.) bei raschem Erhitzen. Löslich in heißem Ligroin; löslich in heißem Wasser unter teilweiser Zersetzung. — Gibt mit kalter verdünnter Natronlauge Orsellinsäure.

6-Oxy-4-methoxy-2-methyl-benzoesäuremethylester, 4-Methyläther-orsellinsäuremethylester, Everninsäuremethylester $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_2(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 414)*. F: 68° (korr.) (E. FISCHER, HOESCH, *A.* **391**, 367). — Wird durch konz. Schwefelsäure bei 25°, rascher bei 45° zu Everninsäure verseift. Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine starke rotviolette Färbung.

6-Oxy-4-[carbomethoxy-oxy]-2-methyl-benzoesäuremethylester, 4-Carbomethoxy-orsellinsäuremethylester $C_{11}H_{12}O_6 = (CH_3\cdot O_2C\cdot O)(HO)C_6H_2(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Orsellinsäuremethylester und 1,1 Mol Chlorameisensäuremethylester in kalter 1n-Natronlauge (E. FISCHER, HOESCH, *A.* **391**, 365). — Nadeln (aus verd. Aceton). F: 80—81° (korr.) nach vorherigem Erweichen. Löslich in heißem Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung.

6-Methoxy-4-[carbomethoxy-oxy]-2-methyl-benzoesäuremethylester, 6-Methyläther-4-carbomethoxy-orsellinsäuremethylester $C_{12}H_{14}O_6 = (CH_3\cdot O_2C\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_2(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Diazomethan in Äther auf 4-Carbomethoxy-orsellinsäure (E. FISCHER, HOESCH, *A.* **391**, 370). — Säulen (aus Ligroin). F: 86° (korr.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Wird durch konz. Schwefelsäure bei 25° zu 6-Methyläther-4-carbomethoxy-orsellinsäure verseift.

6-Oxy-4-methoxy-2-methyl-benzoesäureäthylester, 4-Methyläther-orsellinsäureäthylester, Everninsäureäthylester $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_2(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 414)*. *B.* Aus Orsellinsäureäthylester und Diazomethan in Äther (E. FISCHER, HOESCH, *A.* **391**, 368). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 72—75°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und in heißem Petroläther. — Gibt in Alkohol mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung.

Orsellinsäureester eines Orsellinsäure-erythritäthers $C_{20}H_{22}O_{10} = (HO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO\cdot O\cdot C_4H_6(OH)_2\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. Diese Konstitution kommt nach ZERNER (*M.* **35**, 1021, 1024) dem Erythrin *(Hptw., S. 416)* zu. — Zum Vorkommen in Aspicilia calcarea (L.) vgl. HESSE, *J. pr.* [2] **92**, 430.

4.6-Bis-[carbomethoxy-oxy]-2-methyl-benzoesäure-[5-(carbomethoxy-oxy)-3-methyl-2-formyl-phenylester], Dicarbomethoxy-orsellinsäureester des 4-Carbomethoxy-orcylaldehyds $C_{22}H_{20}O_{12} = (CH_3\cdot O_2C\cdot O)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)(O\cdot CO_2\cdot CH_3)\cdot CHO$. *B.* Aus 4-Carbomethoxy-orcylaldehyd (vgl. Ergw. Bd. VII/VIII, S. 620) und Dicarbomethoxy-orsellinsäurechlorid bei Gegenwart von Natronlauge und wäßr. Aceton bei —15° (E. FISCHER, H. O. L. FISCHER, *C.* **1913 II**, 498; *B.* **47**, 507). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 112—113° (korr.); zersetzt sich bei hoher Temperatur. Fast unlöslich in heißem Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in Essigester und in heißem Alkohol und Benzol, sehr leicht in kaltem Aceton. — Die alkoh. Lösung färbt sich auf Zusatz von Alkalien gelb.

4.6-Dioxy-2-methyl-benzoesäure-[4-carboxy-phenylester], Orsellinsäure-[4-carboxy-phenylester], Orsellinoyl-[4-oxy-benzoesäure] $C_{15}H_{12}O_6 = (HO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus [Dicarbomethoxy-orsellinoyl]-[4-oxy-benzoesäure] (S. 203) durch Einw. von 1n-Ammoniak (E. FISCHER, H. O. L. FISCHER, *B.* **46**, 1141). — Nadeln mit 1 H_2O (aus wäßr. Aceton); wird bei 100° im Vakuum über P_2O_5 wasserfrei. Sintert

bei raschem Erhitzen gegen 180° und schmilzt unter Zersetzung gegen 209° (korr.). Sehr wenig löslich in heißem Wasser, leicht in Aceton und Alkohol. Leicht löslich in Alkalien und in Alkalibicarbonat-Lösungen. — Gibt in verd. Alkohol mit Eisenchlorid eine etwas bräunliche Gelbrotfärbung.

4.6-Bis - [carbomethoxy - oxy] - 2 - methyl - benzoesäure - [4 - carboxy - phenylester], Dicarbomethoxy-orsellinsäure-[4-carboxy-phenylester], [Dicarbomethoxy-orsellinoyl] - [4 - oxy - benzoesäure] $C_{19}H_{16}O_{10} = (CH_3\cdot O_2C\cdot O)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Dicarbomethoxy-orsellinsäurechlorid und 4-Oxy-benzoesäure bei Gegenwart von Natronlauge in Aceton bei —15° (E. FISCHER, H. O. L. FISCHER, *B.* **46**, 1140). — Krystalle (aus Alkohol). Sintert bei 190°, F: 203—205° (korr.; Zers.). Sehr wenig löslich in Wasser und in kaltem Alkohol, löslich in Aceton und in heißem Essigester. Schwer löslich in Alkalien, löslich in verdünnten Alkalibicarbonat-Lösungen beim Erwärmen.

4.6 - Dioxy - 2 - methyl - benzoesäure - [5 - oxy - 3 - methyl-4 - carboxy-phenylester], p - Diorsellinsäure, Lecanorsäure $C_{16}H_{14}O_7$, s. nebenstehende Formel *(S. 415)*. *V.* Zum Vorkommen in Flechten vgl. HESSE, *J. pr.* [2] **83**, 83, 87, 89, 95. — *B.* Durch Einw. von 1 n - Natronlauge auf Dicarbomethoxy-lecanorsäure (S. 204) bei 20° (E. FISCHER, H. O. L. FISCHER, *B.* **46**, 1143). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Sintert bei raschem Erhitzen bei 170° und schmilzt bei 175° (Zers.) (F., F.). 1 Tl. löst sich bei 25° in 30—35 Tln. Äther (F., F.). — Liefert mit Diazomethan in Äther Trimethyläther - lecanorsäuremethylester (F., F.).

[Formel: CO_2H; HO·C₆H₂·CH_3; O; CO; HO·C₆H₂·CH_3; OH]

4.6-Dioxy-2-methyl-benzoesäure-[5-oxy-3-methyl-2 - carboxy - phenylester], o - Diorsellinsäure $C_{16}H_{14}O_7$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Tricarbomethoxy-o-diorsellinsäure (S. 204) durch Einw. von 1n-Ammoniak in Wasserstoff-Atmosphäre bei 20° (E. FISCHER, H. O. L. FISCHER, *C.* **1913 II**, 498; *B.* **47**, 509). — Nadeln mit 1 H_2O (aus wäßr. Aceton); wird bei 100° und 15 mm über P_2O_5 wasserfrei. Schmilzt bei raschem Erhitzen unter CO_2-Entwicklung gegen 120—125°, wird wieder fest und schmilzt von neuem unter Gasentwicklung gegen 180—185°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Äther und Essigester, schwer in heißem Benzol und in kaltem Wasser; löslich in heißem Wasser unter teilweiser Zersetzung. — Gibt in verd. Alkohol mit sehr wenig Eisenchlorid eine violettstichige Rotfärbung, die bei Zusatz von mehr Eisenchlorid in Bräunlichrot umschlägt und beim Erhitzen der Lösung in Blauviolett übergeht. Gibt in wäßr. Lösung mit verd. Chlorkalklösung eine blutrote Färbung, die durch überschüssigen Chlorkalk zerstört wird.

[Formel: CH_3·C₆H₂(CO_2H)(OH)·O·CO·C₆H₂(OH)(CH_3)·OH]

6 - Oxy - 4 - methoxy - 2 - methyl - benzoesäure - [5 - oxy - 3 - methyl-4-carboxy-phenylester], Monomethyläther-p-diorsellinsäure, Monomethyläther - lecanorsäure, Evernsäure $C_{17}H_{16}O_7$, s. nebenstehende Formel *(S. 416)*. Gibt mit Acetanhydrid und Natriumacetat bei 90—100° Diacetylevernsäure (HESSE, *J. pr.* [2] **92**, 433). Liefert mit Diazomethan in Äther Trimethyläther-lecanorsäuremethylester (E. FISCHER, H. O. L. FISCHER, *B.* **47**, 511). — $NaC_{17}H_{15}O_7 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (H., *J. pr.* [2] **92**, 431). Wird bei 100° wasserfrei. Leicht löslich in heißem Wasser. — $KC_{17}H_{15}O_7$. Krystallpulver (aus Wasser) (H.). — $Cu(C_{17}H_{15}O_7)_2$. Grünliche mikroskopische Nadeln (aus verd. Alkohol) (H.). Unlöslich in Wasser. — $AgC_{17}H_{15}O_7$. Mikroskopische Prismen (H.). — $Ca(C_{17}H_{15}O_7)_2$. Nadeln (H.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Kalkwasser. — $Ba(C_{17}H_{15}O_7)_2$. Krystalle (H.). Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Alkohol, sehr leicht löslich in Barytwasser. — $Pb(C_{17}H_{15}O_7)_2$. Nadeln (H.).

[Formel: CO_2H; HO·C₆H₂·CH_3; O; CO; HO·C₆H₂·CH_3; O·CH_3]

4.6-Dimethoxy-2-methyl-benzoesäure-[5-methoxy-3-methyl-4-carbomethoxy-phenylester], Trimethyläther - p - diorsellinsäure - methylester, Trimethyläther-lecanorsäuremethylester $C_{20}H_{22}O_7 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von äther. Diazomethanlösung auf Lecanorsäure (E. FISCHER, H. O. L. FISCHER, *B.* **46**, 1144) und auf Evernsäure (F., F., *B.* **47**, 511). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 149,5—150° (korr.). Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und in kaltem Aceton.

4.6-Dimethoxy-2-methyl-benzoesäure-[5-methoxy-3-methyl-2-carbomethoxy-phenylester], Trimethyläther - o - diorsellinsäure - methylester $C_{20}H_{22}O_7 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus o-Diorsellinsäure und Diazomethan in Äther (E. FISCHER, H. O. L. FISCHER, *B.* **47**, 510). — Prismen (aus Methanol), Blättchen (aus Ligroin). F: 104—105° (korr.). Schmilzt auf kochendem Wasser und löst sich darin spurenweise; leicht löslich in heißem Methanol und in heißem Ligroin, schwerer in Äther.

4-Methoxy-6-acetoxy-2-methyl-benzoesäure-[5-acetoxy-3-methyl-4-carboxy-phenylester], Diacetylevernsäure $C_{21}H_{20}O_9$ = $(CH_3\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_2(CH_3)\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von Evernsäure mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 90—100° (HESSE, *J. pr.* [2] **92**, 433). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 144°.

4.6-Bis-[carbomethoxy-oxy]-2-methyl-benzoesäure-[5-oxy-3-methyl-4-carboxy-phenylester], Dicarbomethoxy-p-diorsellinsäure, Dicarbomethoxy-lecanorsäure $C_{20}H_{18}O_{11}$ = $(CH_3\cdot O_2C\cdot O)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Dicarbomethoxyorsellinsäurechlorid und Orsellinsäure bei Gegenwart von Natronlauge in Aceton in der Kälte (E. FISCHER, H. O. L. FISCHER, *B.* **46**, 1142). — Nadeln (aus Alkohol). F: 185—187° (korr.; Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol und in Aceton, sehr wenig in Wasser. Leicht löslich in verd. Kaliumbicarbonat-Lösung. — Liefert bei Einw. von 1n-Natronlauge bei 20° Lecanorsäure. — Gibt in verdünnter alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ eine sehr starke rotviolette Färbung.

4.6-Bis-[carbomethoxy-oxy]-2-methyl-benzoesäure-[5-(carbomethoxy-oxy)-3-methyl-2-carboxy-phenylester], Tricarbomethoxy-o-diorsellinsäure $C_{22}H_{20}O_{13}$ = $(CH_3\cdot O_2C\cdot O)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)(O\cdot CO_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation des entsprechenden Aldehyds (S. 202) mit Permanganat bei Gegenwart von Magnesiumsulfat in Aceton bei 40—50° (E. FISCHER, H. O. L. FISCHER, *C.* **1913** II, 498; *B.* **47**, 508). — Tafeln (aus Alkohol), Nadeln oder Prismen (aus Benzol). Sintert bei 150°, schmilzt unter Zersetzung gegen 158° (korr.). Leicht löslich in kaltem Aceton und in warmem Essigester, ziemlich schwer in warmem Äther und Benzol, sehr wenig in Wasser. — Gibt bei Einw. von 1n-Ammoniak bei 20° o-Diorsellinsäure.

Erythrin $C_{20}H_{22}O_{10}$ *(S. 416)* s. S. 202.

Triorsellinsäure, Gyrophorsäure $C_{24}H_{20}O_{10}$ = $(HO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$ *(S. 417)* [1]). *V.* In Pertusaria ocellata variolosa Fw. (HESSE, *J. pr.* [2] **92**, 465). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 202° (Zers.). — Kaliumsalz. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Kaliumbicarbonat-Lösung.

4.6-Bis-[carbomethoxy-oxy]-2-methyl-benzoylchlorid, Dicarbomethoxy-orsellinsäurechlorid $C_{12}H_{11}O_7Cl$ = $(CH_3\cdot O_2C\cdot O)_2C_6H_2(CH_3)\cdot COCl$. *B.* Aus Dicarbomethoxy-orsellinsäure und Phosphorpentachlorid in Chloroform (E. FISCHER, H. O. L. FISCHER, *B.* **46**, 1140). — Krystalle (aus CCl_4 + Petroläther). F: 53—54°. Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Äther und Tetrachlorkohlenstoff, ziemlich leicht in heißem Ligroin.

3 (oder 5)-Nitro-6-oxy-4-methoxy-2-methyl-benzoesäure, Nitroeverninsäure $C_9H_9O_6N$ = $(CH_3\cdot O)(HO)C_6H(NO_2)(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Everninsäure und Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig bei 30° (HESSE, *J. pr.* [2] **92**, 435). — Orangerote Nadeln (aus Wasser). Färbt sich von 175° an rot, schmilzt bei 195°, verpufft bei höherer Temperatur. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser.

3.5-Dinitro-6-oxy-4-methoxy-2-methyl-benzoesäure, Dinitroeverninsäure $C_9H_8O_8N_2$ = $(CH_3\cdot O)(HO)C_6(NO_2)_2(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Everninsäure beim Erwärmen mit 10 Tln. konz. Salpetersäure (HESSE, *J. pr.* [2] **92**, 436). — Goldgelbe Nadeln mit 1 H_2O (aus dem Kaliumsalz durch verd. Salzsäure). F: 87°. Gibt das Krystallwasser bei 110° noch nicht ab, verpufft bei höherer Temperatur. — $KC_9H_7O_8N_2$. Gelbe Nadeln. Sehr explosiv.

10. ***5.6-Dioxy-3-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 5.6-Dioxy-3-methyl-benzoesäure, 5.6-Dioxy-m-toluylsäure*** $C_8H_8O_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 419)*. *B.* Aus 6-Oxy-5-methoxy-3-methyl-benzoesäure *(Hptw., S. 420)* beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) auf 100—110° (BAYER & Co., D. R. P. 281214; *C.* **1915** I, 180; *Frdl.* **12**, 683).

[Formel: Benzolring mit CO_2H, HO·, HO·, ·CH_3]

5.6-Diacetoxy-3-methyl-benzoesäure $C_{12}H_{12}O_6$ = $(CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5.6-Dioxy-3-methyl-benzoesäure und Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei 100—110° (BAYER & Co., D. R. P. 287960; *C.* **1915** II, 1161; *Frdl.* **12**, 684). — Krystalle. F: 154—155°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

11. ***2.5-Dioxy-4-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 2.5-Dioxy-4-methyl-benzoesäure, 2.5-Dioxy-p-toluylsäure*** $C_8H_8O_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 421)*. *B.* Aus Toluhydrochinon und $KHCO_3$ in Glycerin bei 180° in CO_2-Atmosphäre (SCHMID, *M.* **32**, 440).

[Formel: Benzolring mit CO_2H, ·OH, HO·, CH_3]

2.5-Diacetoxy-4-methyl-benzoesäure $C_{12}H_{12}O_6$ = $(CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 2.5-Dioxy-4-methyl-benzoesäure mit

[1]) Zur Konstitution vgl. auch nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] ASAHINA, FUZIKAWA, *B.* **65**, 983.

Acetanhydrid (SCHMID, *M.* **32**, 440). — Krystalle (aus Wasser). F: 129°. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in Magnesiumsulfat-Lösung und nachfolgender Verseifung mit Salzsäure 2.5-Dioxy-terephthalsäure.

12. ***2.6-Dioxy-4-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 2.6-Dioxy-4-methyl-benzoesäure, 2.6-Dioxy-p-toluylsäure, Paraorsellinsäure*** $C_8H_8O_4$, s. nebenstehende Formel (*S. 422*). Zur Konstitution vgl. noch E. FISCHER, HOESCH, *A.* **391**, 349; THIEL, *A.* **394**, 108. — *B.* Beim Erhitzen von Orcin mit Kaliumbicarbonat auf 200° im Einschlußrohr (v. HEMMELMAYR, *M.* **38**, 83). — Schmilzt unter Zersetzung gegen 170° (v. H.), bei 166—168° (DEY, *Soc.* **107**, 1638). — $Ba(C_8H_7O_4)_2 + 5^1/_2H_2O$ (v. H.).

CO_2H; HO·⬡·OH; CH_3

3. Oxy-carbonsäuren $C_9H_{10}O_4$.

1. ***β-[2.3-Dioxy-phenyl]-propionsäure, 2.3-Dioxy-hydrozimtsäure*** $C_9H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel.

$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; ⬡(·OH)(·OH)

β-[2-Oxy-3-methoxy-phenyl]-propionsäure, 2-Oxy-3-methoxy-hydrozimtsäure $C_{10}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (8-Methoxy-3.4-dihydro-cumarin, Syst. No. 2510) entsteht bei der Reduktion von 8-Methoxy-cumarin mit Natriumamalgam in Wasser (RUPP, LINCK, *Ar.* **253**, 40).

β-[2.3-Dimethoxy-phenyl]-propionsäure, 2.3-Dimethoxy-hydrozimtsäure $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 2.3-Dimethoxy-zimtsäure mit Natriumamalgam in verd. Natronlauge (v. KRANNICHFELDT, *B.* **46**, 4023; PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **105**, 2387). — Krystalle (aus Ligroin); F: 63° (v. K.). Prismen (aus Benzol + Petroläther); F: 69—70° (P., R.). — Gibt beim Erwärmen mit Phosphorpentoxyd in Benzol 4.5-Dimethoxy-hydrindon-(1) (P., R.).

β-[2.3-Dimethoxy-phenyl]-propionsäurechlorid, 2.3-Dimethoxy-hydrozimtsäurechlorid $C_{11}H_{13}O_3Cl = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Aus 2.3-Dimethoxy-hydrozimtsäure und Thionylchlorid bei Wasserbadtemperatur (v. KRANNICHFELDT, *B.* **46**, 4023). — Hellgelbes Öl. Kp_{15}: 165—166°. — Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Violettfärbung.

α.β-Dibrom-β-[2-oxy-3-methoxy-phenyl]-propionsäure, α.β-Dibrom-2-oxy-3-methoxy-hydrozimtsäure, 2-Oxy-3-methoxy-zimtsäuredibromid $C_{10}H_{10}O_4Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (3.4-Dibrom-8-methoxy-3.4-dihydro-cumarin, Syst. No. 2510) entsteht aus 8-Methoxy-cumarin und Brom in Chloroform (RUPP, LINCK, *Ar.* **253**, 41).

α.β-Dibrom-β-[2.3-dimethoxy-phenyl]-propionsäure, α.β-Dibrom-2.3-dimethoxy-hydrozimtsäure, 2.3-Dimethoxy-zimtsäuredibromid $C_{11}H_{12}O_4Br_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.3-Dimethoxy-zimtsäure und Brom in Chloroform (v. KRANNICHFELDT, *B.* **46**, 4022). — Prismen (aus Benzol). F: 152°.

2. ***β-[3.4-Dioxy-phenyl]-propionsäure, 3.4-Dioxy-hydrozimtsäure, Hydrokaffeesäure*** $C_9H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel (*S. 424*). *B.* Durch Erhitzen von Hydroferulasäure (s. u.) mit 5%iger Salzsäure auf 200° im Einschlußrohr (LAPWORTH, WYKES, *Soc.* **111**, 798). Beim Kochen von Dihydrochlorogensäure (S. 271) mit Salzsäure (GORTER, *A.* **379**, 129). Aus 3.4-Dioxy-benzalcyanessigsäureäthylester durch Reduktion mit Natriumamalgam in alkal. Lösung, Kochen des Reaktionsproduktes mit starker Natronlauge und nachfolgendes Erhitzen der erhaltenen 3.4-Dioxy-benzylmalonsäure (L., W.). — F: 139° (G.), 138—139° (L., W.).

$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; ⬡(·OH); OH

β-[4-Oxy-3-methoxy-phenyl]-propionsäure, 4-Oxy-3-methoxy-hydrozimtsäure, Hydroferulasäure $C_{10}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (*S. 424*). *B.* Aus Vanillalcyanessigsäureäthylester oder Vanillalmalonsäurediäthylester durch Reduktion mit Natriumamalgam und Natronlauge, Verseifung mit Kalilauge und nachfolgendes Erhitzen im Vakuum (LAPWORTH, WYKES, *Soc.* **111**, 797).

β-[3.4-Dimethoxy-phenyl]-propionsäure, 3.4-Dimethoxy-hydrozimtsäure, Dimethyläther-hydrokaffeesäure $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (*S. 424*). *B.* Durch Oxydation von 3.4-Dimethoxy-benzylaceton mit Natriumhypobromit-Lösung (NOMURA, *Soc.* **111**, 775; LAPWORTH, PEARSON, ROYLE, *Soc.* **111**, 786). — Schmilzt wasserfrei bei 98—99° (N.).

β - [6 - Brom - 3.4 - dimethoxy - phenyl] - propionsäure, 6-Brom-3.4-dimethoxy-hydrozimtsäure $C_{11}H_{13}O_4Br = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.4-Dimethoxy-hydrozimtsäure und 1 Mol Brom in Eisessig (CRABTREE, ROBINSON, *Soc.* 113, 871). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 123°.

3. ***β-[3.5-Dioxy-phenyl]-propionsäure, 3.5-Dioxy-hydrozimtsäure*** $C_9H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel.

$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ — HO. ⬡ .OH

β - [3 - Oxy - 5 - methoxy - phenyl] - propionsäure, 3 - Oxy - 5-methoxy-hydrozimtsäure $C_{10}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Neben 3-Methoxy-4.5-methylendioxy-hydrozimtsäure bei der Reduktion von 3-Methoxy-4.5-methylendioxy-zimtsäure mit Natriumamalgam in alkal. Lösung (SALWAY, *Soc.* 97, 2417). — Tafeln (aus Wasser). F: 127°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser, unlöslich in Benzol und Petroläther.

β - [3.5 - Dimethoxy - phenyl] - propionsäure, 3.5 - Dimethoxy - hydrozimtsäure $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Oxy-5-methoxy-hydrozimtsäure und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (SALWAY, *Soc.* 97, 2417). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 61—62°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung 3.5-Dimethoxy-benzoesäure.

β-[3-Oxy-5-methoxy-phenyl]-propionsäureamid, 3 - Oxy - 5 - methoxy - hydrozimtsäureamid $C_{10}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 126° (SALWAY, *Soc.* 97, 2417).

β-[3.5-Dimethoxy-phenyl]-propionsäureamid, 3.5-Dimethoxy-hydrozimtsäureamid $C_{11}H_{15}O_3N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 3.5-Dimethoxy-hydrozimtsäure bei aufeinanderfolgender Einw. von Phosphorpentachlorid und Ammoniak (SALWAY, *Soc.* 99, 1321; vgl. *Soc.* 97, 2417). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 80—81°; zeigt nach dem Wiedererstarren den Schmelzpunkt 86°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Alkohol, unlöslich in Petroläther.

4. ***β-Oxy-β-[2-oxy-phenyl]-propionsäure, β-[2-Oxy-phenyl]-hydracrylsäure, 2.β-Dioxy-hydrozimtsäure, β-Oxy-melilotsäure*** $C_9H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

β-Methoxy-β-[2-oxy-phenyl]-propionsäure, 2-Oxy-β-methoxy-hydrozimtsäure, β-Methoxy-melilotsäure $C_{10}H_{12}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Schwefelwasserstoff auf das Anhydrid der 2-Oxy-β-methoxy-α-hydroxymercuri-hydrozimtsäure (Syst. No. 2354) in alkal. Lösung (BIILMANN, *A.* 388, 268). Entsteht neben anderen Verbindungen aus Cumarin durch 8-stündige Einw. von Natriummethylat-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur und nachfolgendes Aufbewahren des mit Wasser verdünnten Reaktionsgemisches (B., *A.* 388, 275). — Krystalle (aus Benzol). F: 123° (Zers.). Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Chloroform und warmem Wasser, sehr wenig in Ligroin. — Gibt beim Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure Cumarsäuremethylester. — Gibt in wäßr. Lösung mit $FeCl_3$ eine blauviolette Färbung. — $AgC_{10}H_{11}O_4$. Mikrokrystallinisch.

β-Methoxy-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure, 2.β-Dimethoxy-hydrozimtsäure $C_{11}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Schwefelwasserstoff auf alkal. Lösungen der 2.β-Dimethoxy-α-hydroxymercuri-hydrozimtsäureanhydride, die man durch Einw. von Mercuriacetat in Methanol auf Methyläthercumarsäure und auf Methyläthercumarinsäure erhält (BIILMANN, *A.* 388, 271). — Krystalle (aus Ligroin). F: 83,5—84°; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (B., RIMBERT, *Bl.* [4] 33, 1477).

β-Äthoxy-β-[2-oxy-phenyl]-propionsäure, 2-Oxy-β-äthoxy-hydrozimtsäure, β-Äthoxy-melilotsäure $C_{11}H_{14}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Cumarin durch Einw. von Natriumäthylat-Lösung bei 25° und nachfolgende Verseifung mit Natronlauge, neben Cumarsäure (BIILMANN, *A.* 388, 277). — Krystalle (aus Ligroin). F: 98°.

β-Methoxy-β-[2-oxy-phenyl]-propionsäuremethylester, 2-Oxy-β-methoxy-hydrozimtsäuremethylester, β-Methoxy-melilotsäuremethylester $C_{11}H_{14}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 2-Oxy-β-methoxy-hydrozimtsäure und Methyljodid (BIILMANN, *A.* 388, 276). — Öl. Nicht unzersetzt destillierbar. — Liefert beim Kochen mit Natriummethylat-Lösung Cumarsäuremethylester.

5. ***α-Oxy-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure, β-[4-Oxy-phenyl]-milchsäure, 4.α-Dioxy-hydrozimtsäure*** $C_9H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

a) Rechtsdrehende β-[4-Oxy-phenyl]-milchsäure. *B.* Findet sich im Harn von Menschen, Kaninchen und Hunden nach Verabreichung von inakt. β-[4-Oxy-phenyl]-milchsäure (SUWA, *H.* **72**, 121, 123; KOTAKE, *J. biol. Chem.* **35**, 328) und im Harn von Menschen nach Verabreichung von 4-Oxy-phenylbrenztraubensäure (SU.; vgl. dagegen K., *J. biol. Chem.* **35**, 324). Entsteht aus l-Tyrosin durch Einw. von Oidium lactis in Gegenwart von Invertzucker, Glycerin, Milchsäure oder Alkohol und von Phosphaten (EHRLICH, JACOBSEN, *B.* **44**, 891; E., *Bio. Z.* **36**, 492) und durch Einw. von Bacillus proteus vulgaris und von Bac. coli communis in Gegenwart von Glycerin und Phosphaten (SASAKI, *J. biol. Chem.* **32**, 529, 531; SA., OTSUKA, *J. biol. Chem.* **32**, 535). — Nadeln mit $^1/_2 H_2O$ (aus Wasser). Wird bei 105—110° wasserfrei. F: 169° (E., J.), 169—170° (SA., O.). $[\alpha]_D^{18}$: +19,8° (in Wasser; p = 1,45) (SA., O.). 1 Tl. löst sich bei 16° in 77,5 Tln. Wasser; sehr leicht löslich in warmem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Aceton und Essigester, schwer in Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Ligroin und CS_2 (E., J.). — $Ca(C_9H_9O_4)_2 + 4^1/_2 H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (SU.). Wird bei 115° wasserfrei.

b) Linksdrehende β-[4-Oxy-phenyl]-milchsäure *(S. 426)*. *V.* {Im Harn bei Phosphorvergiftung (BAUMANN, *H.* **6**, 192}; KOTAKE, *H.* **65**, 400). — *B.* Findet sich nach Verabreichung von 4-Oxy-phenylbrenztraubensäure im Harn von Hunden (K., MATSUOKA, *H.* **69**, 478) und im menschlichen Harn (K., *J. biol. Chem.* **35**, 325; vgl. indessen SUWA, *H.* **72**, 123). Entsteht aus l-Tyrosin durch Einw. von salpetriger Säure (K., *H.* **65**, 398). Aus l-Tyrosin durch Einw. von Bacillus subtilis in Gegenwart von Phosphaten (SASAKI, OTSUKA, *J. biol. Chem.* **32**, 537). Zur Bildung im Organismus des Kaninchens nach Verfütterung großer Mengen l-Tyrosin (BLENDERMANN, *H.* **6**, 256) vgl. K., *J. biol. Chem.* **35**, 322. — Nadeln mit $^1/_2 H_2O$ (aus Wasser). Wird bei 105—110° wasserfrei (K., *H.* **65**, 398). F: 170—171° (SCHMITZ, *Bio. Z.* **28**, 119), 168—169° (SA., O., *J. biol. Chem.* **32**, 537), 167—168° (K., *H.* **69**, 414). $[\alpha]_D$: —19,6° (in Wasser; p = 1,3) (SA., O.). — Wird im Organismus des Kaninchens nicht verändert (K., *H.* **69**, 415). Bildet in der überlebenden Leber Acetessigsäure (SCH.). — $Ca(C_9H_9O_4)_2 + 4^1/_2 H_2O$ (K., *H.* **65**, 399). Wird bei 105—110° wasserfrei.

c) Inakt. β-[4-Oxy-phenyl]-milchsäure *(S. 426)*. *B.* Durch Reduktion von 4-Oxy-phenylbrenztraubensäure in wäßr. Suspension mit Natriumamalgam (KOTAKE, *H.* **69**, 410). — Krystalle mit $^1/_2 H_2O$ (aus Wasser). Wird bei 105—110° wasserfrei; schmilzt im wasserhaltigen und im wasserfreien Zustand bei 144—145° (K.). — Liefert bei der Einw. von gärender Hefe sehr geringe Mengen β-[4-Oxy-phenyl]-äthylalkohol (NEUBAUER, FROMHERZ, *H.* **70**, 346). Nach Verabreichung von inakt. β-[4-Oxy-phenyl]-milchsäure an Menschen, Kaninchen oder Hunde findet sich im Harn rechtsdrehende β-[4-Oxy-phenyl]-milchsäure (SUWA, *H.* **72**, 119; K., *J. biol. Chem.* **35**, 328; vgl. a. K., *H.* **69**, 412).

S. 426, Zeile 22 v. o. statt „1 H_2O“ lies „$^1/_2 H_2O$“.

6. *α.β-Dioxy-β-phenyl-propionsäure, β-Phenyl-glycerinsäure, α.β-Dioxy-hydrozimtsäure* $C_9H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

a) ***Inakt. β-Phenyl-glycerinsäure vom Schmelzpunkt 122°*** $C_9H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ *(S. 426)*. *B.* Aus der Benzal-[β-phenyl-glycerinsäure] vom Schmelzpunkt 132° (Syst. No. 2854) beim Kochen mit verd. Alkohol oder beim Erwärmen mit Essigsäure (DIECKMANN, *B.* **43**, 1030). — Monoklin sphenoidisch (RIIBER, BERNER, *B.* **50**, 894). F: 122° (R., B., *B.* **50**, 893). D: 1,37 (R., B.). Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1011,2 kcal/Mol (B., *C.* **1919** III, 777). 100 g Äther lösen bei 20° 2,8 g (R., B.). Schmelzpunkte von Gemischen mit der rechtsdrehenden Säure vom Schmelzpunkt 95°: R., B. Wärmetönung bei der Auflösung in Wasser: B. — Läßt sich mit Hilfe von Strychnin in absol. Alkohol in die optischen Antipoden zerlegen (R., B.).

Methylester $C_{10}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure und Diazomethan in Äther (BERNER, *C.* **1919** III, 777). — Krystalle. F: 87°. $Kp_{0,1}$: 110°.

b) ***Rechtsdrehende β-Phenyl-glycerinsäure vom Schmelzpunkt 95°*** $C_9H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus der inakt. β-Phenyl-glycerinsäure vom Schmelzpunkt 122° durch Umsetzung mit Strychnin in absol. Alkohol; das Strychninsalz der rechtsdrehenden Säure krystallisiert aus, das der linksdrehenden bleibt in Lösung (RIIBER, BERNER, *B.* **50**, 895). — Nadeln, Tafeln oder Prismen (aus Methylal + Benzol). Monoklin sphenoidisch. F: 95°. D: 1,42. $[\alpha]_D^{20}$: +26,1° (in Wasser; p = 3,3), +22,0° (in Wasser; p = 1,3), +21,15° (in Alkohol; p = 6), +27,5° (in Aceton; p = 7,6). Das Drehungsvermögen nimmt mit steigender Temperatur zu und mit wachsender Verdünnung ab. Rotationsdispersion in Wasser: R., B. 100 g Äther lösen bei 20° 9,0 g. Schmelzpunkte von Gemischen mit der inakt. Säure vom Schmelzpunkt 122°: R., B.

c) ***Linksdrehende β-Phenyl-glycerinsäure vom Schmelzpunkt 97—98°*** $C_9H_{10}O_4$ = C_6H_5·CH(OH)·CH(OH)·CO_2H. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nicht ganz rein erhalten. Krystallfäden. F: 97—98°; höchste beobachtete Drehung $[\alpha_D]$: —25,6° (RIIBER, BERNER, *B.* **50**, 895).

d) ***Inakt. β-Phenyl-glycerinsäure vom Schmelzpunkt 141°*** $C_9H_{10}O_4$ = C_6H_5·CH(OH)·CH(OH)·CO_2H (*S. 427*). Ist ein pseudoracemisches Gemisch der beiden aktiven Komponenten (F: 164°); die Krystalle bestehen aus Verwachsungen gleicher Mengen der aktiven Formen (GOLDSCHMIDT, *Z. Kr.* **55**, 126; RIIBER, *B.* **48**, 830). — *B.* Aus Zimtsäuremethylester durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in verd. Alkohol bei —40° und nachfolgendes Verseifen mit Kalilauge (RIIBER, *B.* **48**, 828). Vgl. a. das Amid (s. u.). Aus der Benzal-[β-phenyl-glycerinsäure] vom Schmelzpunkt 156° (Syst. No. 2854) beim Kochen mit verd. Alkohol (DIECKMANN, *B.* **43**, 1031). — Krystallographische Angaben: G., *Z. Kr.* **55**, 126; vgl. a. G. bei RIIBER, *B.* **48**, 825. D: 1,451 (G.). Im Hochvakuum sublimierbar (R.). Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1004,2 kcal/Mol (BERNER, *C.* **1919** III, 777). Bei 20° lösen 100 g Wasser 9,0 g (R., *B.* **48**, 829), 100 g Äther 1,1 g (R., B., *B.* **50**, 896). Schmelzpunkte von Gemischen mit rechtsdrehender β-Phenyl-glycerinsäure (F: 164°): G.; R., *B.* **48**, 830. Wärmetönung bei der Auflösung in Wasser: B. — Liefert bei der Einw. von konz. Jodwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur die bei 130° unter Zersetzung schmelzende α-Jodzimtsäure (Ergw. Bd. IX, S. 245) (JAMES, *Soc.* **103**, 1373). Gibt beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure Phenylbrenztraubensäure (D., *B.* **43**, 1034). Liefert mit Benzaldehyd beim Schütteln in Gegenwart von 50%iger Schwefelsäure die Benzal-[β-phenyl-glycerinsäure] vom Schmelzpunkt 156° (Syst. No. 2854) (D., *B.* **43**, 1031), beim Kochen in Eisessig-Salzsäure α-Oxo-β.γ-diphenyl-γ-butyrolacton (Syst. No. 2483) (D., *B.* **43**, 1033). Liefert mit Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure das Diacetat (s. u.); bei längerem Kochen mit Acetanhydrid erhält man α-Acetoxy-zimtsäure (S. 135) (D., *B.* **43**, 1034).

Diacetat $C_{13}H_{14}O_6$ = C_6H_5·CH(O·CO·CH_3)·CH(O·CO·CH_3)·CO_2H. *B.* Durch Einw. von Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure auf β-Phenyl-glycerinsäure vom Schmelzpunkt 141° (DIECKMANN, *B.* **43**, 1035). — Blättchen mit $^1/_2$ H_2O (aus Wasser oder verd. Essigsäure). F: 88—90°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Benzol und Chloroform, schwer in Wasser. — Gibt bei längerem Kochen mit Acetanhydrid α-Acetoxy-zimtsäure.

Methylester $C_{10}H_{12}O_4$ = C_6H_5·CH(OH)·CH(OH)·CO_2·CH_3. *B.* Durch Oxydation von Zimtsäuremethylester mit $KMnO_4$ in verd. Alkohol oder verd. Methanol bei —40° (RIIBER, *B.* **48**, 828; WEERMAN, *R.* **37**, 43). Aus β-Phenyl-glycerinsäure vom Schmelzpunkt 141° und Diazomethan in Äther (BERNER, *C.* **1919** III, 777). — Krystalle. F: 67° (B.). $Kp_{0,1}$: 114° (B.).

Amid $C_9H_{11}O_3N$ = C_6H_5·CH(OH)·CH(OH)·CO·NH_2. *B.* Durch Oxydation von Zimtsäureamid mit $KMnO_4$ in Aceton oder in verd. Alkohol bei ca. —10° (E. FISCHER, *A.* **386**, 381; WEERMAN, *R.* **37**, 44). Durch Einw. von konz. Ammoniak auf den Methylester (s. o.) (W., *R.* **37**, 43). — Blättchen (aus Alkohol). F: 161—162° (korr.) (F.), 159—160° (W.). Leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol und Aceton (F.; W.). — Gibt beim Kochen mit Barytwasser β-Phenyl-glycerinsäure vom Schmelzpunkt 141° (F.). Einwirkung von Natriumhypochlorit: W.

[α.β-Dioxy-β-phenyl-propionyl]-glycin $C_{11}H_{13}O_5N$ = C_6H_5·CH(OH)·CH(OH)·CO·NH·CH_2·CO_2H. *B.* Durch Oxydation von Cinnamoylglycin mit $KMnO_4$ in verd. Natronlauge bei 0° (E. FISCHER, *A.* **386**, 383). — Prismen (aus Isobutylacetat). F: 144—145° (korr.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Aceton, sehr wenig in Äther, Chloroform und Petroläther.

e) ***Rechtsdrehende β-Phenyl-glycerinsäure vom Schmelzpunkt 164°*** $C_9H_{10}O_4$ = C_6H_5·CH(OH)·CH(OH)·CO_2H. *B.* Man setzt die inakt. β-Phenyl-glycerinsäure vom Schmelzpunkt 141° in Aceton-Lösung mit Morphin um und verdunstet die Lösung teilweise im Vakuum über Schwefelsäure; das Morphinsalz der linksdrehenden Säure krystallisiert aus, das der rechtsdrehenden bleibt in Lösung (RIIBER, *B.* **48**, 828). — Tafeln (aus Wasser). Monoklin sphenoidisch (GOLDSCHMIDT, s. RIIBER, *B.* **48**, 825; G., *Z. Kr.* **55**, 124). F: 164° (R.). D: 1,451 (G.). $[\alpha]_D^{20}$: +39,6° (in Wasser; p = 3,4) (R.). Bei 20° lösen 100 g Wasser 4,1 g (R.), 100 g Äther 0,5 g (R., BERNER, *B.* **50**, 896). Schmelzpunkte von Gemischen mit der inakt. Säure vom Schmelzpunkt 141°: R., *B.* **48**, 830; G., *Z. Kr.* **55**, 130.

f) ***Linksdrehende β-Phenyl-glycerinsäure vom Schmelzpunkt 164°*** $C_9H_{10}O_4$ = C_6H_5·CH(OH)·CH(OH)·CO_2H. *B.* s. o. bei der rechtsdrehenden Säure. — Tafeln (aus Wasser). Monoklin sphenoidisch (GOLDSCHMIDT, s. RIIBER, *B.* **48**, 825; G., *Z. Kr.* **55**, 124). F: 164° (RIIBER, *B.* **48**, 828). Im Hochvakuum sublimierbar (R.). D: 1,451

(G.). $[\alpha]_D^{20}$: —39,6° (in Wasser; p = 3,2), —30,5° (in Alkohol; p = 6,3), —36,4° (in Aceton; p = 7,4); Rotationsdispersion in Wasser: R. Bei 20° lösen 100 g Wasser 4,1 g (R.), 100 g Äther 0,5 g (R., BERNER, *B.* **50**, 896).

7. ***α.β-Dioxy-α-phenyl-propionsäure, α-Phenyl-glycerinsäure, Atroglycerinsäure*** $C_9H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot OH)(OH) \cdot CO_2H$ *(S. 429)*. *B.* Bei der Einw. von konz. Alkalilauge auf inakt. α-Chlor-β-oxy-α-phenyl-propionsäure (MC KENZIE, WOOD, *Soc.* **115**, 838; vgl. a. KERR, *Soc.* **1927**, 1946).

8. ***4.α-Dioxy-3-methyl-phenylessigsäure, 4-Oxy-3-methyl-mandelsäure*** $C_9H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel.

CH(OH)·CO_2H ; ·CH_3 ; OH

4.α-Dibenzoyloxy-3-methyl-phenylessigsäurenitril, Dibenzoat des 4-Oxy-3-methyl-mandelsäurenitrils $C_{23}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Durch Schütteln von 4-Oxy-3-methyl-benzaldehyd mit 2 Mol Kaliumcyanid in Wasser und 2 Mol Benzoylchlorid (ALOY, RABAUT, *Bl.* [4] **11**, 390). — Krystalle. F: 124—125°. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Chloroform.

9. ***5.2¹-Dioxy-2.3-dimethyl-benzol-carbonsäure-(1), 5-Oxy-3-methyl-2-oxymethyl-benzoesäure*** $C_9H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel.

CO_2H ; ·CH_2·OH ; HO· ; ·CH_3

5-Methoxy-3-methyl-2-oxymethyl-benzoesäure $C_{10}H_{12}O_4 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(CH_3)(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (6-Methoxy-4-methyl-phthalid, Syst. No. 2510) entsteht beim Erhitzen von 6-Methoxy-4-methyl-phthalidcarbonsäure-(3) in Naphthalin auf 180—190° (MELDRUM, *Soc.* **99**, 1718). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung 5-Methoxy-3-methyl-phthalsäure.

10. ***3.5-Dioxy-1.4-dimethyl-benzol-carbonsäure-(2), 4.6-Dioxy-2.5-dimethyl-benzoesäure, β-Orcincarbonsäure, Betorcinolcarbonsäure*** $C_9H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel (R = H).

CH_3 ; ·CO_2H ; R·O· ; ·OH ; CH_3

6-Oxy-4-methoxy-2.5-dimethyl-benzoesäure $C_{10}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel (R = CH_3). Diese Konstitution kommt der im *Hptw.* *(S. 429)* als 4-Oxy-6-methoxy-2.5-dimethyl-benzoesäure formulierten Rhizoninsäure zu (PFAU, *Helv.* **11**, 867; ROBERTSON, STEPHENSON, *Soc.* **1930**, 314). — *B.* Man acetyliert Rhizoninaldehyd (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 623) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, oxydiert die Acetylverbindung mit Kaliumpermanganat in Aceton und verseift mit 1n-Kalilauge auf dem Wasserbad (SONN, *B.* **49**, 2592). — Der Schmelzpunkt bezw. Zersetzungspunkt ist von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängig (S.); F: 233—235° (MAQUENNEscher Block) (PF., *Helv.* **11**, 871).

4.6-Dioxy-2.5-dimethyl-benzoesäuremethylester, Betorcinolcarbonsäuremethylester $C_{10}H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 430)*. *B.* Aus Solorsäure (Syst. No. 4864) beim Kochen mit Methanol (HESSE, *J. pr.* [2] **92**, 447). — Nadeln mit $^1/_2C_2H_6O$ (aus Alkohol); verliert den Krystallalkohol beim Aufbewahren im Exsiccator. F: 143°.

11. ***6.1¹-Dioxy-1.4-dimethyl-benzol-carbonsäure-(2), 3-Oxy-5-methyl-2-oxymethyl-benzoesäure*** $C_9H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel.

CO_2H ; ·CH_2·OH ; CH_3· ; ·OH

3-Methoxy-5-methyl-2-oxymethyl-benzoesäure $C_{10}H_{12}O_4 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(CH_3)(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (4-Methoxy-6-methyl-phthalid, Syst. No. 2510) entsteht beim Erhitzen von 4-Methoxy-6-methyl-phthalid-carbonsäure-(3) in Naphthalin auf 180—190° (MELDRUM, *Soc.* **99**, 1720). — Wird durch Kaliumpermanganat in alkal. Lösung zu 6-Methoxy-4-methyl-phthalsäure oxydiert.

12. ***2.5¹-Dioxy-3.5-dimethyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Oxy-3-methyl-5-oxymethyl-benzoesäure*** $C_9H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben einer unlöslichen Anhydroverbindung beim Erwärmen von 2-Oxy-3-methyl-5-chlormethyl-benzoesäure mit Wasser (GEIGY A. G., D. R. P. 236046; *C.* **1911** II, 242; *Frdl.* **10**, 203). — Prismen. F: 186°. — Gibt mit Dimethylanilin in Gegenwart von konz. Salzsäure bei 110—120° 4-Oxy-4'-dimethylamino-5-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(3).

CO_2H ; ·OH ; HO·CH_2· ; ·CH_3

4. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{12}O_4$.

1. ***β-Oxy-β-[2-oxy-phenyl]-propan-α-carbonsäure, β-Oxy-β-[2-oxy-phenyl]-buttersäure, β-Methyl-β-[2-oxy-phenyl]-hydracrylsäure*** $C_{10}H_{12}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

β-Oxy-β-[2-methoxy-phenyl]-buttersäureäthylester, β-Methyl-β-[2-methoxy-phenyl]-hydracrylsäureäthylester $C_{14}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Methoxy-acetophenon und Bromessigsäureäthylester in Gegenwart von Zink in Benzol (LINDENBAUM, *B.* **50**, 1273). — Fast farbloses Öl. Kp_{10}: 159—161°. — Liefert mit Phosphoroxychlorid in siedendem Benzol ein Gemisch der stereoisomeren 2-Methoxy-β-methyl-zimtsäureäthylester.

2. ***a.γ-Dioxy-β-phenyl-propan-a-carbonsäure, a.γ-Dioxy-β-phenyl-buttersäure*** $C_{10}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2510) entsteht bei der Reduktion des Lactons der *a.γ*-Dioxy-β-phenyl-crotonsäure mit Natriumamalgam und nachfolgendem Behandeln mit Säure; man erhält das Natriumsalz der Säure durch Behandeln des Lactons mit Natriumäthylat-Lösung (HALL, HYNES, LAPWORTH, *Soc.* **107**, 141). — Natriumsalz. Tafeln. F: 258—259°. Leicht löslich in Wasser. Bildet beim Kochen mit verd. Salzsäure das Lacton zurück.

3. ***a-Oxy-a-[4-oxy-phenyl]-propan-β-carbonsäure, β-Oxy-β-[4-oxy-phenyl]-isobuttersäure, 4.β-Dioxy-a-methyl-hydrozimtsäure*** $C_{10}H_{12}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

β-Oxy-β-[4-methoxy-phenyl]-isobuttersäureäthylester $C_{13}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 432)*. Krystalle (aus Petroläther). F: 75—76° (v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **52**, 111). — Gibt beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid *a*-Anisal-propionsäureäthylester.

4. ***4.6-Dioxy-2-propyl-benzol-carbonsäure-(1), 4.6-Dioxy-2-propyl-benzoesäure, Divarsäure*** $C_{10}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel [1]). *B.* Neben Divaricatinsäure (s. u.) durch Einw. von verd. Ammoniak, verd. Alkalien oder Sodalösung auf Divaricatsäure (s. u.) bei gewöhnlicher Temperatur (HESSE, *J. pr.* [2] **83**, 38). — Nadeln (aus Äther), Blättchen (aus Aceton). F: 169° (Zers.). Leicht löslich in Äther, Alkohol und Aceton, sehr wenig in kaltem Wasser. — Gibt beim Kochen mit Wasser oder Alkalien 5-Propyl-resorcin (Ergw. Bd. VI, S. 448). — Die alkal. Lösungen färben sich an der Luft rot. Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine purpurviolette, mit wenig Chlorkalklösung eine rotviolette bis blutrote Färbung.

CO_2H
HO·⟨benzene ring⟩·$CH_2 \cdot C_2H_5$
OH

6-Oxy-4-methoxy-2-propyl-benzoesäure, Divaricatinsäure $C_{11}H_{14}O_4 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(OH)(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ [2]). *B.* Neben Divarsäure (s. o.) oder 5-Propyl-resorcin (Ergw. Bd. VI, S. 448) bei der Einw. von Alkalien auf Divaricatsäure (s. u.) (HESSE, *J. pr.* [2] **83**, 34, 38; vgl. H., *J. pr.* [2] **57**, 246; ZOPF, *A.* **300**, 352; **336**, 55). — Nadeln oder Prismen (aus Essigsäure). F: 149° (Zers.) (Z.; H., *J. pr.* [2] **83**, 36). Leicht löslich in kaltem Alkohol, siedendem Äther und siedendem Benzol (Z.); leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Eisessig, in warmem Benzol und Ligroin und in siedendem Wasser (H.). — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) 5-Propyl-resorcin, Methyljodid und CO_2 (H.). — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine violette Färbung (Z.; H.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen grünlichschwarz (H.). — Schmeckt stechend und kratzend (H.). — $AgC_{11}H_{13}O_4$. Krystallinisch, fast unlöslich in kaltem Wasser (H.). — $Ba(C_{11}H_{13}O_4)_2 + 2H_2O$. Nadeln (H.). Gibt das Krystallwasser im Vakuum nicht vollständig ab, zersetzt sich bei 90°. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. — Basisches Bariumsalz. Nadeln (H.). Löslich in heißem, fast unlöslich in kaltem Wasser.

6-Oxy-4-methoxy-2-propyl-benzoesäureäthylester, Divaricatinsäureäthylester $C_{13}H_{18}O_4 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(OH)(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Divaricatinsäure und Äthyljodid in alkoh. Lösung (HESSE, *J. pr.* [2] **83**, 37). — Nadeln. F: 41°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther und Alkohol. — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

Divaricatsäure $C_{21}H_{24}O_7 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(OH)(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(CH_2 \cdot C_2H_5)(OH) \cdot CO_2H$ oder $C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(CH_2 \cdot C_2H_5)(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *V.* In den Flechten Evernia divaricata (L.) Ach. (HESSE, *B.* **30**, 364; *J. pr.* [2] **57**, 245; **62**, 439; **65**, 550; **83**, 25; ZOPF, *A.* **297**, 298; **317**, 138), Evernia prunastri (L.) var. thamnodes Flotow (Z., *A.* **297**, 298; vgl. dazu H., *J. pr.* [2] **62**, 439), Evernia illyrica Zahlbr. (Z., *A.* **336**, 55; H., *J. pr.* [2] **83**, 26) und Haematomma ventosum (L.) (Z., *A.* **300**, 354). — Nadeln. Schmilzt

---

[1]) Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] SONN, *B.* **61**, 2479.

[2]) Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] SONN, *B.* **64**, 1851.

bei langsamem Erhitzen bei 128°, bei raschem Erhitzen bei 136—137° und zersetzt sich gegen 145° (H., J. pr. [2] 83, 28); F: 131—132° (Z., A. 297, 298). Sehr leicht löslich in Äther (Z.; H.), Alkohol und Aceton (H.), leicht löslich in warmem Benzol, Chloroform und Eisessig, sehr wenig in siedendem Ligroin (Z.; H.), unlöslich in Wasser (H.). — Gibt bei der Einw. von konz. Jodwasserstoffsäure 5-Propyl-resorcin (Ergw. Bd. VI, S. 448), Methyljodid und CO_2 (H., J. pr. [2] 83, 29). Liefert bei der Einw. von Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur Divaricatinsäure (S. 210) und Divarsäure (S. 210), beim Erwärmen Divaricatinsäure, 5-Propyl-resorcin und CO_2 (H., J. pr. [2] 83, 34, 38; vgl. H., J. pr. [2] 57, 246; Z., A. 300, 352; 336, 55). Durch Einw. von Acetanhydrid bei 85° entsteht eine amorphe, bei 60° flüssige Verbindung $C_{21}H_{22}O_6$ (H., J. pr. [2] 83, 32). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos (H., J. pr. [2] 83, 29). Alkalische Lösungen färben sich an der Luft rot (H.). Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine violette Färbung (H., J. pr. [2] 57, 245; 83, 29; Z., A. 297, 298). — $NaC_{21}H_{23}O_7 + 3^1/_2H_2O$. Nadeln (H., J. pr. [2] 83, 30). Wird bei 100° wasserfrei. Sehr leicht löslich in warmem Wasser und in Alkohol, schwer in kaltem Wasser. — $Cu(C_{21}H_{23}O_7)_2 + 5H_2O$. Blaugrüner Niederschlag (H.). Wird bei 80° wasserfrei, schmilzt gegen 100°. Unlöslich in kaltem Wasser. — $AgC_{21}H_{23}O_7$. Unlöslich in kaltem Wasser (H.). — $Ca(C_{21}H_{23}O_7)_2 + 4H_2O$. Nadeln (H.). Wird bei 100° wasserfrei. Unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser. — $Ba(C_{21}H_{23}O_7)_2 + 6H_2O$. Nadeln (H.). Wird bei 120° wasserfrei. Unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser. — $BaC_{21}H_{22}O_7 + 2H_2O$. Nadeln (H., J. pr. [2] 57, 246; 83, 31). Wird bei 120° wasserfrei. Unlöslich in kaltem Wasser.

4. ***5.2¹-Dioxy-2-isopropyl-benzol-carbonsäure-(1), 5-Oxy-2-[α-oxy-isopropyl]-benzoesäure*** $C_{10}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Lacton (6-Oxy-3.3-dimethyl-phthalid, Syst. No. 2510) entsteht beim Verkochen von diazotiertem 6-Amino-3.3-dimethyl-phthalid (BARGELLINI, FORLÌ-FORTI, G. 40 II, 84).

CO_2H; $\cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$; $HO\cdot$

5. **4-Oxy-2-[α-oxy-α-äthyl-propyl]-benzoesäure** $C_{12}H_{16}O_4$, s. nebenstehende Formel.

CO_2H; $\cdot C(C_2H_5)_2 \cdot OH$; OH

4-Methoxy-2-[α-oxy-α-äthyl-propyl]-benzoesäure $C_{13}H_{18}O_4 = (C_2H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (5-Methoxy-3.3-diäthyl-phthalid, Syst. No. 2510) entsteht bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf [4-Methoxy-phthalsäure]-anhydrid (BAUER, Ar. 249, 452).

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_4$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_9H_8O_4$.

1. ***β-[2.3-Dioxy-phenyl]-acrylsäure, 2.3-Dioxy-zimtsäure*** $C_9H_8O_4$, s. nebenstehende Formel.

$CH:CH \cdot CO_2H$; $\cdot OH$; $\cdot OH$

2.3-Dimethoxy-zimtsäure $C_{11}H_{12}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.3-Dimethoxy-benzaldehyd durch Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 200° (v. KRANNICHFELDT, B. 46, 4021) oder durch Umsetzen mit Äthylacetat in Gegenwart von Natrium und Verseifen des entstandenen Esters mit methylalkoholischer Kalilauge (PERKIN, ROBINSON, Soc. 105, 2387). — Nadeln. F: 180—181° (v. K.), 180° (P., R.). Schwer löslich in Wasser und in den meisten organischen Lösungsmitteln (P., R.). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und verd. Natronlauge 2.3-Dimethoxy-hydrozimtsäure (v. K.; P., R.). Liefert beim Kochen mit Hydroxylamin in Alkohol 2.3-Dimethoxy-acetophenon-oxim (v. K.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (v. K.).

2.3-Dimethoxy-zimtsäureäthylester $C_{13}H_{16}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.3-Dimethoxy-zimtsäure und absol. Alkohol beim Sättigen mit Chlorwasserstoff (v. KRANNICHFELDT, B. 46, 4022). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 44—45°.

2. ***β-[2.4-Dioxy-phenyl]-acrylsäure, 2.4-Dioxy-zimtsäure, Umbellsäure*** $C_9H_8O_4$, s. nebenstehende Formel.

$CH:CH \cdot CO_2H$; $\cdot OH$; OH

3-Nitro-2.4-dioxy-zimtsäure $C_9H_7O_6N = (HO)_2C_6H_2(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (8-Nitro-7-oxy-cumarin, Syst. No. 2511) entsteht beim Nitrieren von 7-Oxy-cumarin mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte;

man erhält die freie Säure durch Auflösen in verd. Natronlauge und Ansäuern mit verd. Salzsäure (CLAYTON, *Soc.* **97**, 1401, 1408). — Rote Nadeln (aus Äther). — Geht beim Erhitzen auf 150° in 8-Nitro-7-oxy-cumarin über.

3. ***β-[3.4-Dioxy-phenyl]-acrylsäure, 3.4-Dioxy-zimtsäure, Kaffeesäure*** $C_9H_8O_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 436)*. Die Stellungsbezeichnung gilt für die von „Kaffeesäure" abgeleiteten Namen. — *V.* Im Überwallungsharz der Zirbelkiefer (Pinus Cembra) (BAMBERGER, v. KLIMBURG, *M.* **38**, 462). In blühenden Zweigen von Clematis Vitalba (TUTIN, CLEWER, *Soc.* **105**, 1846). In den Wurzeln von Convolvulus Scammonia (POWER, ROGERSON, *Soc.* **101**, 401), von Exogonium Purga (Jalapenwurzel) (POWER, R., *Soc.* **101**, 401 Anm.) und von Ipomoea orizabensis (POWER, R., *Soc.* **101**, 5). In den Blüten von Anthemis nobilis (POWER, BROWNING, *Soc.* **105**, 1832). In Solanum angustifolium Ruizet Pavon(?) (T., CL., *Soc.* **105**, 563). In der Wurzel von Taraxacum officinale (POWER, BR., *Soc.* **101**, 2417). In Dicoma anomala (Compositae) (T., NAUNTON, *C.* **1913** II, 58). Kaffeesäure findet sich in gebundener Form in zahlreichen, verschiedenen Familien angehörenden Pflanzen, besonders reichlich in den unterirdischen Teilen von Orobanche Rapum (CHARAUX, *J. Pharm. Chim.* [7] **2**, 294; *C.* **1910** II, 1667; vgl. dazu FREUDENBERG, *B.* **53**, 237). — *B.* Zur Bildung durch Erwärmen von Protocatechualdehyd mit Malonsäure und Eisessig (HAYDUCK, *B.* **36**, 2935) vgl. POSNER, *J. pr.* [2] **82**, 432. Bei der Spaltung von Chlorogensäure (S. 271) durch Aspergillus-Tannase (FREUDENBERG, *B.* **53**, 239). — Isolierung von Kaffeesäure aus pflanzlichem Material: CH. — Gelbe Nadeln (aus Wasser oder sehr verd. Alkohol). F: 195° (Zers.) (BA., v. K., *M.* **38**, 462), 218° (Zers.) (T., CL., *Soc.* **105**, 1846), 220—223° (POWER, BR., *Soc.* **105**, 1832), 223—225° (Zers.) (POWER, R., *Soc.* **101**, 6, 401). — Spaltet bei der Einw. von heißen verdünnten Mineralsäuren CO_2 ab (F., *B.* **53**, 234). Gibt in Natriumbicarbonat-Lösung mit Kaliumpermanganat sofort eine grüne Färbung (F.). Liefert beim Kochen mit überschüssigem Hydroxylamin in Alkohol 3.4-Dioxy-β-amino-hydrozimtsäure (Pos., *A.* **389**, 64). Liefert mit methylalkoholischer Salzsäure Kaffeesäuremethylester(?) (POWER, R., *Soc.* **101**, 6), mit methylalkoholischer Schwefelsäure Kaffeesäuremethylester(?) und eine Verbindung $C_{11}H_{12}O_4$ (Krystalle; F: 131° bis 132°; unlöslich in Sodalösung) (Pos., *J. pr.* [2] **82**, 432). — Nachweis von Kaffeesäure mit Hilfe der Eisenchlorid-Reaktionen des beim Erhitzen mit Mineralsäuren entstehenden Produkts: CHARAUX, *J. Pharm. Chim.* [7] **2**, 298; *C.* **1910** II, 1667.

(Formel: $\overset{\beta}{C}H:\overset{\alpha}{C}H\cdot CO_2H$ an C-1 des Benzolrings, OH an C-3 und C-4)

4-Oxy-3-methoxy-zimtsäure, 3-Methyläther-kaffeesäure, Ferulasäure $C_{10}H_{10}O_4 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ *(S. 436)*. *B.* Durch Erhitzen von Vanillin mit Malonsäure und alkoh. Ammoniak auf 100° (POSNER, *J. pr.* [2] **82**, 434). — Einw. von Hydroxylamin in Alkohol: P., *A.* **389**, 65.

3.4-Dimethoxy-zimtsäure, Dimethylätherkaffeesäure $C_{11}H_{12}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ *(S. 437)*. *V.* Im Rhizom von Veronica virginica L. (POWER, ROGERSON, *Soc.* **97**, 1946). — *B.* Durch Oxydation von 3.4-Dimethoxy-benzalaceton (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 627) mit Natriumhypobromit-Lösung (LAPWORTH, WYKES, *Soc.* **111**, 795).

3.4-Diacetoxy-zimtsäure, Diacetylkaffeesäure $C_{13}H_{12}O_6 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ *(S. 438)*. F: 198° (POWER, ROGERSON, *Soc.* **101**, 6).

3-Methoxy-4-[carbomethoxy-oxy]-zimtsäure, Carbomethoxyferulasäure $C_{12}H_{12}O_6 = (CH_3\cdot O_2C\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus Ferulasäure und Chlorameisensäuremethylester in 1n-Natronlauge (E. FISCHER, HOESCH, *A.* **391**, 357). — Nadeln (aus Aceton). F: ca. 186—187° (korr.; Zers.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Äther und Ligroin, sehr wenig löslich in heißem Wasser.

3.4-Bis-[carbomethoxy-oxy]-zimtsäure, Dicarbomethoxykaffeesäure $C_{13}H_{12}O_8 = (CH_3\cdot O_2C\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus Kaffeesäure und Chlorameisensäuremethylester in 2n-Natronlauge (E. FISCHER, OETKER, *B.* **46**, 4035). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 145° bis 146° (korr.); zersetzt sich ca. 20° oberhalb des Schmelzpunkts. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in kaltem Aceton, Essigester und Eisessig und in heißem Benzol und Chloroform, schwer löslich in Äther und in kaltem Alkohol.

3.4-Dioxy-zimtsäuremethylester, Kaffeesäuremethylester (?) $C_{10}H_{10}O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$(?). *B.* Aus Kaffeesäure durch Behandlung mit methylalkoholischer Schwefelsäure (POSNER, *J. pr.* [2] **82**, 433) oder mit methylalkoholischer Salzsäure (POWER, ROGERSON, *Soc.* **101**, 6). — Gelbliches Krystallpulver (aus Wasser), gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 159—160° (Pos.), 158—160° (Pow., R.). Leicht löslich in Sodalösung, durch Schwefelsäure fällbar (Pos.).

4-Oxy-3-methoxy-zimtsäuremethylester, Ferulasäuremethylester $C_{11}H_{12}O_4$ = $(CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. F: 63—64°; Kp_{11}: 202° (korr.) (POSNER, *J. pr.* [2] **82**, 434).

3.4-Bis-[carbomethoxy-oxy]-zimtsäuremethylester, Dicarbomethoxykaffeesäuremethylester $C_{14}H_{14}O_8$ = $(CH_3\cdot O_2C\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Dicarbomethoxy-kaffeesäurechlorid und heißem Methanol (E. FISCHER, OETKER, *B.* **46**, 4037). — Spieße (aus Ligroin). F: 95—96,5° (korr.).

3.4-Bis-[carbomethoxy-oxy]-zimtsäureäthylester, Dicarbomethoxykaffeesäureäthylester $C_{15}H_{16}O_8$ = $(CH_3\cdot O_2C\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dicarbomethoxykaffeesäurechlorid und heißem Alkohol (E. FISCHER, OETKER, *B.* **46**, 4036). — Nadeln oder Prismen (aus Ligroin). F: 98° (korr.). Sehr leicht löslich in Aceton, Benzol und Essigester, schwerer in Alkohol und Äther.

4-Oxy-3-methoxy-zimtsäure-[4-carboxy-phenylester], [4-Oxy-3-methoxy-cinnamoyl]-[4-oxy-benzoesäure], Feruloyl-[p-oxy-benzoesäure] $C_{17}H_{14}O_6$ = $(CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen von Carbomethoxyferuloyl-[p-oxy-benzoesäure] mit 1n-Ammoniak und Pyridin (E. FISCHER, HOESCH, *A.* **391**, 360; vgl. FI., FREUDENBERG, *A.* **384**, 244). — Blättchen (aus wäßr. Aceton). F: 233° (korr.). Löslich in Aceton, Alkohol und Essigester, schwer löslich in anderen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Gibt in Alkohol mit $FeCl_3$ eine schwache Grünfärbung.

3-Methoxy-4-[carbomethoxy-oxy]-zimtsäure-[4-carboxy-phenylester], [3-Methoxy-4-(carbomethoxy-oxy)-cinnamoyl]-[4-oxy-benzoesäure], Carbomethoxyferuloyl-[p-oxy-benzoesäure] $C_{19}H_{16}O_8$ = $(CH_3\cdot O_2C\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Carbomethoxyferuloylchlorid und 4-Oxy-benzoesäure bei Gegenwart von 1n-Natronlauge in Aceton oder beim Erhitzen in Tetrachloräthan-Lösung auf 110° (E. FISCHER, HOESCH, *A.* **391**, 359). — Krystalle (aus Aceton). F: ca. 246° (korr.; Zers.). Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, löslich in heißem Aceton und Essigester.

[4-Oxy-3-methoxy-cinnamoyl]-[4-oxy-3-methoxy-zimtsäure], Feruloyl-ferulasäure, Diferulasäure $C_{20}H_{18}O_7$ = $(CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen von Carbomethoxydiferulasäure mit 1n-Ammoniak und Pyridin (E. FISCHER, HOESCH, *A.* **391**, 362; vgl. FI., FREUDENBERG, *A.* **384**, 244). — Plättchen (aus wäßr. Aceton oder aus Essigester + Ligroin). F: 241—242° (korr.; schwache Zersetzung). Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, schwer in den meisten organischen Lösungsmitteln, löslich in heißem Alkohol und Essigester und in schwach verdünntem Aceton. Löslich in Sodalösung mit gelber Farbe. Wird durch kalte Alkalilaugen unter Bildung von Ferulasäure gespalten. — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine schwache grüne Färbung.

[3-Methoxy-4-(carbomethoxy-oxy)-cinnamoyl]-[4-oxy-3-methoxy-zimtsäure], Carbomethoxyferuloyl-ferulasäure, Carbomethoxy-diferulasäure $C_{22}H_{20}O_9$ = $(CH_3\cdot O_2C\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus Carbomethoxyferuloylchlorid und Ferulasäure in Gegenwart von 1n-Natronlauge in Aceton (E. FISCHER, HOESCH, *A.* **391**, 361). — Tafeln (aus wäßr. Aceton). Schmilzt bei raschem Erhitzen unter Zersetzung gegen 230° (korr.). Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, löslich in 60—65 Tln. heißem Aceton. Löslich in Sodalösung mit gelber Farbe.

[3-Methoxy-4-(carbomethoxy-oxy)-zimtsäure]-anhydrid, Carbomethoxyferulasäureanhydrid $C_{24}H_{22}O_{11}$ = $[(CH_3\cdot O_2C\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO]_2O$. *B.* Neben α-[3-Methoxy-4-(carbomethoxy-oxy)-cinnamoyl]-acetessigsäureäthylester bei der Umsetzung von Carbomethoxyferuloylchlorid mit Natrium-acetessigester (LAMPE, *B.* **51**, 1350). — Blättchen (aus Alkohol). F: 142—144°. Schwer löslich in Äther.

3-Methoxy-4-[carbomethoxy-oxy]-cinnamoylchlorid, Carbomethoxy-feruloylchlorid $C_{12}H_{11}O_5Cl$ = $(CH_3\cdot O_2C\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CH:CH\cdot COCl$. *B.* Aus Carbomethoxyferulasäure durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid (E. FISCHER, HOESCH, *A.* **391**, 358). — Nadeln (aus Ligroin). F: 147° (korr.). Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigester und heißem Benzol, schwerer in Äther, sehr wenig in Petroläther.

3.4-Bis-[carbomethoxy-oxy]-cinnamoylchlorid, Dicarbomethoxy-kaffeesäurechlorid $C_{13}H_{11}O_7Cl$ = $(CH_3\cdot O_2C\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot COCl$. *B.* Aus Dicarbomethoxy-kaffeesäure und Phosphorpentachlorid in Chloroform (E. FISCHER, OETKER, *B.* **46**, 4036). — Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 108,5—109,5° (korr.). Leicht löslich in Tetrachlorkohlenstoff, heißem Chloroform und heißem Benzol, schwerer in heißem Ligroin.

α-Chlor-3.4-dioxy-zimtsäure, α-Chlor-kaffeesäure $C_9H_7O_4Cl$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CH:CCl\cdot CO_2H$. *B.* Aus α.β-Dichlor-3.4-[dichlormethylendioxy]-hydrozimtsäurechlorid (Syst. No. 2850) durch Erhitzen mit wäßr. Aceton unter Zusatz von Calciumcarbonat (CLARKE, *Soc.* **97**, 897). Aus α-Chlor-3.4-carbonyldioxy-zimtsäure (Syst. No. 2895) beim Kochen mit Wasser

(C.). — Prismen (aus Wasser). F: 207—208° (unter Dunkelfärbung). Fast unlöslich in Benzol und Petroläther, leicht löslich in Essigester. — Gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung, die auf Zusatz von Alkalien in Rot übergeht.

α-Brom-3.4-dioxy-zimtsäure, α-Brom-kaffeesäure $C_9H_7O_4Br = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH:CBr \cdot CO_2H$. *B.* Neben Chinasäure beim Erwärmen von Pentaacetylchlorogensäuredibromid (S. 271) mit Kalilauge (GORTER, *A.* 379, 126). — Gelbliche Blättchen mit 2 H_2O (aus Wasser). Wird über konz. Schwefelsäure im Vakuum wasserfrei. Die wasserfreie Substanz schwärzt sich bei 155°, ohne zu schmelzen.

4. ***α-Oxy-β-[4-oxy-phenyl]-acrylsäure, 4.α-Dioxy-zimtsäure*** $C_9H_8O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(OH) \cdot CO_2H$ ist desmotrop mit 4-Oxy-phenylbrenztraubensäure, Syst. No. 1403.

4-Methoxy-α-phenoxy-zimtsäure vom Schmelzpunkt 200° $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(O \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ *(S. 438)*. *B.* {Entsteht neben 4-Methoxy-zimtsäure .... (VALENTINI, *G.* 14, 147}; STOERMER, VOHT, *A.* 409, 45). — Löst sich in Petroläther bei 20° zu 0,007%. — Bei Einw. von ultraviolettem Licht auf die wäßr. Lösung des Natriumsalzes entsteht das Natriumsalz der 4-Methoxy-α-phenoxy-zimtsäure vom Schmelzpunkt 120°.

4-Methoxy-α-phenoxy-zimtsäure vom Schmelzpunkt 120°, Allo-4-methoxy-α-phenoxy-zimtsäure $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(O \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Methoxy-α-phenoxy-zimtsäure vom Schmelzpunkt 200° durch Bestrahlung einer wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit ultraviolettem Licht (STOERMER, VOHT, *A.* 409, 46). — Nadeln (aus Ligroin + Benzol). F: 120°. Löst sich in Petroläther bei 20° zu 0,04%. — Das Anilinsalz schmilzt bei 113°.

4-Methoxy-α-phenoxy-zimtsäureäthylester $C_{18}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(O \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 63° (STOERMER, VOHT, *A.* 409, 46). Kp_{18}: 220—240°.

4-Methoxy-α-phenoxy-zimtsäureamid $C_{16}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(O \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 194° (STOERMER, VOHT, *A.* 409, 47).

Allo-4-methoxy-α-phenoxy-zimtsäureamid $C_{16}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(O \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 123—124° (STOERMER, VOHT, *A.* 409, 47).

4-Oxy-α-benzylmercapto-zimtsäure $C_{16}H_{14}O_3S = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von 4-Oxy-α-mercapto-zimtsäure (Syst. No. 1403) mit Benzylchlorid in alkal. Lösung (ANDREASCH, *M.* 39, 436, 438). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 183°.

4-Methoxy-α-benzylmercapto-zimtsäure $C_{17}H_{16}O_3S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Methoxy-α-mercapto-zimtsäure (Syst. No. 1403) und Benzylchlorid in alkal. Lösung (BUTSCHER, *M.* 32, 19). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). F: 131° bis 134°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, unlöslich in Wasser.

Bis-[4-oxy-α-carboxy-styryl]-disulfid $C_{18}H_{14}O_6S_2 = [HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot S-]_2$. *B.* Durch Oxydation von 4-Oxy-α-mercapto-zimtsäure (Syst. No. 1403) mit Jod in alkoh. Lösung (ANDREASCH, *M.* 39, 437). — Gelbes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 197°.

Bis-[4-methoxy-α-carboxy-styryl]-disulfid $C_{20}H_{18}O_6S_2 = [CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot S-]_2$. *B.* Aus 4-Methoxy-α-mercapto-zimtsäure (Syst. No. 1403) durch Oxydation an der Luft (BUTSCHER, *M.* 32, 18). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 202—203°.

5. ***5.6-Dioxy-2-vinyl-benzol-carbonsäure-(1)*** $C_9H_8O_4 = CH_2:CH \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot CO_2H$.

5.6-Dimethoxy-2-[β-nitro-vinyl]-benzoesäure $C_{11}H_{11}O_6N = O_2N \cdot CH:CH \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$. Diese Konstitution kommt vielleicht einer Verbindung zu, die als 6.7-Dimethoxy-3-nitromethyl-phthalid (Syst. No. 2531) abgehandelt ist.

2. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{10}O_4$.

1. ***β-[2.4-Dioxy-phenyl]-α-propylen-α-carbonsäure, β-[2.4-Dioxy-phenyl]-crotonsäure, 2.4-Dioxy-β-methyl-zimtsäure*** $C_{10}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen von 4-Methyl-umbelliferon (Syst. No. 2511) mit 33%iger Kalilauge; es liefert bei Einw. von CO_2 4-Methyl-umbelliferon zurück (FRIES, VOLK, *A.* 379, 105).

$CH_3 \cdot C:CH \cdot CO_2H$ (Benzolring mit ·OH und OH)

2. ***β-[2.5-Dioxy-phenyl]-α-propylen-α-carbonsäure, β-[2.5-Dioxy-phenyl]-crotonsäure, 2.5-Dioxy-β-methyl-zimtsäure*** $C_{10}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel.

$CH_3 \cdot C:CH \cdot CO_2H$ (Benzolring mit ·OH und HO·)

6-Chlor-4-nitro-2.5-dioxy-β-methyl-zimtsäure $C_{10}H_8O_6NCl = (HO)_2C_6HCl(NO_2) \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$. *B.* Das zugehörige Lacton (5-Chlor-7-nitro-6-oxy-

4-methyl-cumarin, Syst. No. 2511) entsteht beim Nitrieren von 5-Chlor-6-oxy-4-methyl-cumarin; man spaltet das Lacton durch Behandeln mit 2n-Natronlauge, erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 60° (FRIES, LINDEMANN, *A.* 404, 74). — Gelbe Krystalle (aus Benzol); gelbe Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 155° (Zers.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb. Die Lösungen der Alkalisalze sind tief blau und werden auf Zusatz von viel Wasser hellgelb.

3. ***5.6 - Dioxy - 3 - allyl - benzol - carbonsäure - (1), 5.6 - Dioxy - 3 - allyl - benzoesäure*** $C_{10}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel.

CO_2H; HO·, HO· ; $\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$

6-Oxy-5-methoxy-3-allyl-benzoesäure, Eugetinsäure $C_{11}H_{12}O_4 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_2(OH)(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 441)*. *B.* Der Methylester (s. u.) entsteht beim Erhitzen von 3-Methoxy-2-allyloxy-benzoesäuremethylester auf 200°; man verseift durch Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge (CLAISEN, *A.* 418, 119). — Prismen (aus Benzol); krystallwasserhaltige Tafeln (aus Wasser oder verd. Methanol), die im Vakuum wasserfrei werden. Schmilzt wasserhaltig bei 85—88°, wasserfrei bei 127°. — Gibt beim Kochen mit Dimethylanilin Eugenol.

Methylester $C_{12}H_{14}O_4 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_2(OH)(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* s. o. — Nadeln (aus Benzin). F: 55—55,5°; Kp_{12}: 173—174° (CLAISEN, *A.* 418, 118, 119). Löslich in verd. Natronlauge; gibt mit überschüssiger Natronlauge ein krystallinisches Natriumsalz. — Geht beim Kochen mit Anilin in Eugenol über. — Gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung.

3. Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_{12}O_4$.

1. ***1.2-Dioxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(1), 1.2-Dioxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(1)*** $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_4{<}{C(OH)(CO_2H)\cdot CH\cdot OH \atop CH_2 \text{———} CH_2}$. *B.* Aus 1.2-Dibrom-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(1) durch Einw. von 5%iger Kalilauge bei Zimmertemperatur (KAMM, McCLUGAGE, *Am. Soc.* 38, 429). — Tafeln (aus Äther). F: 175°. Schwer löslich in Äther, leicht in Wasser.

2. ***1.2-Dioxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(2), 1.2-Dioxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(2)*** $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_4{<}{CH(OH)\cdot C(OH)\cdot CO_2H \atop CH_2 \text{——} CH_2}$. *B.* Durch Einw. von kalter 5%iger Kalilauge auf 1.2-Dibrom-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(2) (DERICK, KAMM, *Am. Soc.* 38, 416). — Tafeln (aus Äther). F: 182°. — Gibt bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$-Lösung Hydrozimtsäure-o-carbonsäure.

d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_4$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_8O_4$.

1. ***3.4 - Dioxy - naphthalin - carbonsäure - (1), 3.4 - Dioxy-naphthoesäure-(1)*** $C_{11}H_8O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von Naphthochinon-(1.2)-carbonsäure-(4) mit $NaHSO_3$-Lösung (HELLER, *B.* 45, 678). — Nadeln (aus Wasser). Sintert bei 180°, schmilzt unter Zersetzung gegen 195°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, schwerer in Chloroform und Benzol.

CO_2H; ·OH; OH

2. ***6.7(?) - Dioxy - naphthalin - carbonsäure - (1), 6.7(?) - Dioxy-naphthoesäure-(1)*** $C_{11}H_8O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Kochen von 6.7.8-Trioxy-naphthoesäure-(1) (Purpurogallon, S. 260) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (PERKIN, *Soc.* 101, 812). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Sintert bei 270°, schmilzt unter Zersetzung bei 280—285°. Unlöslich in siedendem Schwefelkohlenstoff und Benzol. — Gibt eine bei 178—180° schmelzende Acetylverbindung. — Gibt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung.

CO_2H; HO·, HO· ; (?)

3. ***1.3 - Dioxy - naphthalin - carbonsäure - (2), 1.3 - Dioxy-naphthoesäure-(2)*** $C_{11}H_8O_4$, s. nebenstehende Formel.

OH; $\cdot CO_2H$; ·OH

Äthylester $C_{13}H_{12}O_4 = (HO)_2C_{10}H_5\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 442)*. F: 81° (NOWAK, *M.* 35, 910). — Liefert in Gegenwart von Chlorwasserstoff mit Benzaldehyd je nach den Reaktionsbedingungen 2.4-Dioxy-1-[α-chlor-benzyl]-naphthalin-

carbonsäure-(3)-äthylester oder Phenyl-bis-[2.4-dioxy-3-carbäthoxy-naphthyl-(1)]-methan. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine grüne Färbung.

4. ***1.6-Dioxy-naphthalin-carbonsäure-(x), 1.6-Dioxy-naphthoesäure-(x)*** $C_{11}H_8O_4 = (HO)_2C_{10}H_5 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 1.6-Dioxy-naphthalin mit Kaliumbicarbonat und Kaliumcarbonat auf 180° im Rohr (v. HEMMELMAYR, *M.* **38**, 86). — Gelbe Prismen mit $^1/_2$ H_2O (aus Wasser). Wird über konz. Schwefelsäure wasserfrei. F: 200° (Zers.). Leicht löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, schwer in kaltem Wasser, sehr wenig in kaltem Benzol. — Gibt mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung. — $Ba(C_{11}H_7O_4)_2 + 8H_2O$. Fast farblose Nadeln (aus Wasser).

2. **[2-Oxy-naphthyl-(1)]-glykolsäure** $C_{12}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel.

CH(OH)·CO₂H, ·OH

[2-Äthoxy-naphthyl-(1)]-glykolsäurenitril, 2-Äthoxy-naphthaldehyd-(1)-cyanhydrin $C_{14}H_{13}O_2N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CH(OH) \cdot CN$. *B.* Aus 2-Äthoxy-naphthaldehyd-(1) und wasserfreier Blausäure in Gegenwart von etwas Ammoniak (SACHS, BRIGL, *B.* **44**, 2098). — Tafeln. Zersetzt sich sehr leicht in Äthoxynaphthaldehyd und Blausäure.

e) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_4$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{13}H_{10}O_4$.

1. ***4.4'-Dioxy-diphenyl-carbonsäure-(2)*** $C_{13}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel (*S. 445*). *B.* Beim Schmelzen von Fluoren-disulfonsäure-(2.7) mit Ätzkali bei 320—325° (J. SCHMIDT, RETZLAFF, HAID, *A.* **390**, 221; vgl. COURTOT, GEOFFROY, *C. r.* **180**, 1665). — Krystalle (aus Äther). F: 278° (SCH., R., H.), 281—282° (C., G.). — Liefert mit Phosphorpentachlorid bei mehrstündigem Erhitzen auf 220° im Einschlußrohr 2.7.9.9-Tetrachlorfluoren (SCH., R., H.; C., G.), bei kurzem Erhitzen auf 250° 9.9-Dichlor-fluorenchinon-(2.7) (SCH., R., H.).

CO_2H; HO·⟨⟩—⟨⟩·OH

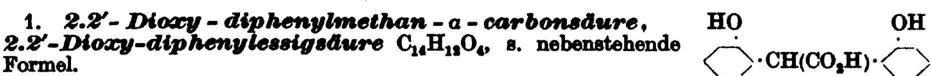
Benzoesäure-[4.4'-dibenzoyloxy-diphenyl-carbonsäure-(2)]-anhydrid $C_{34}H_{22}O_7 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. COURTOT, GEOFFROY, *C. r.* **180**, 1665. — *B.* Aus 4.4'-Dioxy-diphenyl-carbonsäure-(2) und Benzoylchlorid in 5%iger Natronlauge (J. SCHMIDT, RETZLAFF, HAID, *A.* **390**, 222). — Krystalle (aus Benzol). F: 260°; schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol und Toluol (SCH., R., H.). F: 153°; erstarrt wieder und schmilzt erneut bei 270°; zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol den Schmelzpunkt 287° (C., G.).

2. ***Derivat der 4.4'-Dioxy-diphenyl-carbonsäure-(2) oder der 4.4'-Dioxy-diphenyl-carbonsäure-(3)*** $C_{13}H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$.

4.4'-Dimethoxy-diphenyl-carbonsäure-(2 oder 3) $C_{15}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* In geringer Menge aus 4.4'-Dimethoxy-diphenyl und Oxalylchlorid bei mehrtägiger Einw. in Gegenwart von $AlCl_3$ oder beim Erhitzen ohne $AlCl_3$ auf 160° im Einschlußrohr und nachfolgender Behandlung mit Sodalösung (LIEBERMANN, *B.* **45**, 1203). — Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). F: 180°. — **Natriumsalz.** Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser.

2. Oxy-carbonsäuren $C_{14}H_{12}O_4$.

1. ***2.2'-Dioxy-diphenylmethan-α-carbonsäure, 2.2'-Dioxy-diphenylessigsäure*** $C_{14}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel.



2-Oxy-2'-methoxy-diphenylessigsäure $C_{15}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH) \cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2514) entsteht neben 4'-Oxy-2-methoxy-diphenylacetamid aus 2-Methoxy-mandelsäurenitril und Phenol in Gegenwart von 73%iger Schwefelsäure (BISTRZYCKI, PAULUS, PERRIN, *B.* **44**, 2616).

2. ***2.4'-Dioxy-diphenylmethan-α-carbonsäure, 2.4'-Dioxy-diphenylessigsäure*** $C_{14}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel.

⟨⟩·CH(CO₂H)·⟨⟩·OH; OH

4'-Oxy-2-methoxy-diphenylacetamid $C_{15}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Neben dem Lacton der 2-Oxy-2'-methoxy-diphenylessigsäure aus 2-Methoxy-

mandelsäurenitril und Phenol in Gegenwart von 73%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BISTRZYCKI, PAULUS, PERRIN, *B.* 44, 2615). — Prismen (aus Essigsäure), Nadeln (aus Wasser). F: 204—205°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, löslich in Aceton, fast unlöslich in Benzol und Äther. Leicht löslich in 1n-Kalilauge und in Barytwasser, schwer in Sodalösung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos. — Wird beim Kochen mit starker Kalilauge nur langsam und unvollständig verseift.

3. ***4.4'-Dioxy-diphenylmethan-α-carbonsäure, 4.4'-Dioxy-diphenylessigsäure*** $C_{14}H_{12}O_4$ = HO·⟨ ⟩·CH(CO_2H)·⟨ ⟩·OH.

4-Oxy-4'-methoxy-diphenylessigsäure $C_{15}H_{14}O_4$ = CH_3·O·C_6H_4·CH(C_6H_4·OH)·CO_2H. *B.* Aus 4-Oxy-4'-methoxy-diphenylacetonitril beim Kochen mit konz. alkoh. Kalilauge (BISTRZYCKI, PAULUS, PERRIN, *B.* 44, 2599). — Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). F: 148,5—149,5°. Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, schwer in siedendem Benzol, sehr wenig in Ligroin. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwach orangefarben und wird beim Erwärmen unter Entwicklung von CO bräunlichrot. — $NH_4C_{15}H_{13}O_4$. Nadeln.

4.4'-Dimethoxy-diphenylessigsäure $C_{16}H_{16}O_4$ = (CH_3·O·C_6H_4)$_2$CH·CO_2H *(S. 445)*. *B.* Durch Kochen von 4.4'-Dimethoxy-diphenylacetonitril mit konz. alkoh. Kalilauge (BISTRZYCKI, PAULUS, PERRIN, *B.* 44, 2606). — Prismen (aus Eisessig). F: 110—111°. Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol und in heißem Eisessig. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett und wird beim Erhitzen unter Entwicklung von CO bräunlichrot. — $NH_4C_{16}H_{15}O_4$. Wenig beständige Nadeln.

4.4'-Dimethoxy-diphenylacetylchlorid $C_{16}H_{15}O_3Cl$ = (CH_3·O·C_6H_4)$_2$CH·COCl. *B.* Durch Erwärmen von 4.4'-Dimethoxy-diphenylessigsäure mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid (BISTRZYCKI, PAULUS, PERRIN, *B.* 44, 2608). — Prismen (aus Ligroin). F: 58—61°. Leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und Kohlenoxyd.

4-Oxy-4'-methoxy-diphenylacetonitril $C_{15}H_{13}O_2N$ = CH_3·O·C_6H_4·CH(C_6H_4·OH)·CN. *B.* Aus 4-Methoxy-mandelsäurenitril und Phenol in Gegenwart von 73%iger Schwefelsäure (BISTRZYCKI, PAULUS, PERRIN, *B.* 44, 2598; vgl. STOERMER, *B.* 44, 1862). — Nadeln oder Prismen (aus verd. Alkohol). F: 175—176° (B., P., P.), 178° (ST.). Leicht löslich in siedendem Alkohol, sehr wenig in Benzol, Äther und Wasser; löslich in kalter verdünnter Kalilauge, durch CO_2 unverändert fällbar (B., P., P.). — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 4-Oxy-4'-methoxy-diphenylessigsäure (B., P., P.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett und wird beim Erwärmen rotbraun (B., P., P.).

4.4'-Dimethoxy-diphenylacetonitril, Bis-[4-methoxy-phenyl]-acetonitril $C_{16}H_{15}O_2N$ = (CH_3·O·C_6H_4)$_2$CH·CN. *B.* Aus 4-Methoxy-mandelsäurenitril und Anisol in Gegenwart von 73%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BISTRZYCKI, PAULUS, PERRIN, *B.* 44, 2606). — Prismen (aus Alkohol). F: 154,5°. Sehr wenig löslich in Äther und siedendem Methanol, schwer in heißem Alkohol, leicht in siedendem Benzol und Eisessig. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

4-Methoxy-4'-äthoxy-diphenylacetonitril $C_{17}H_{17}O_2N$ = C_2H_5·O·C_6H_4·CH(C_6H_4·O·CH_3)·CN. *B.* Aus 4-Methoxy-mandelsäurenitril und Phenetol in Gegenwart von 73%iger Schwefelsäure bei 100° (BISTRZYCKI, PAULUS, PERRIN, *B.* 44, 2609). — Nadeln (aus Alkohol). F: 87—88°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig und in heißem Alkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau und wird beim Erhitzen erst violett, dann braun.

4-Methoxy-4'-acetoxy-diphenylacetonitril $C_{17}H_{15}O_3N$ = CH_3·CO·O·C_6H_4·CH(C_6H_4·O·CH_3)·CN. *B.* Durch Kochen von 4-Oxy-4'-methoxy-diphenylacetonitril mit Acetanhydrid und Natriumacetat (BISTRZYCKI, PAULUS, PERRIN, *B.* 44, 2599). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 85,5—86,5°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig, löslich in Äther.

4. ***2'.4'-Dioxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-[2.4-Dioxy-benzyl]-benzoesäure*** $C_{14}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel.

HO·⟨ ⟩·CH_2·⟨ ⟩ (OH, CO_2H)

2'-Oxy-4'-methoxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-[2-Oxy-4-methoxy-benzyl]-benzoesäure $C_{15}H_{14}O_4$ = CH_3·O·C_6H_3(OH)·CH_2·C_6H_4·CO_2H. *B.* Durch Reduktion von 2-[2-Oxy-4-methoxy-benzoyl]-benzoesäure mit Zinkstaub und alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (TAMBOR, *B.* 43, 1886). — Nadeln (aus Benzol). F: 140°.

2'.4'-Dimethoxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-[2.4-Dimethoxy-benzyl]-benzoesäure $C_{16}H_{16}O_4$ = (CH_3·O)$_2C_6H_3$·CH_2·C_6H_4·CO_2H. *B.* Aus 2'-Oxy-4'-methoxy-di-

phenylmethan-carbonsäure-(2) und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (TAMBOR, *B.* 43, 1886). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 149°.

2'.4'-Dimethoxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2)-chlorid $C_{16}H_{15}O_3Cl = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot COCl$. *B.* Aus 2'.4'-Dimethoxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2) und PCl_5 in Schwefelkohlenstoff (TAMBOR, *B.* 43, 1887). — Grünliche Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 166°.

5. ***4'.a-Dioxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2)*** $C_{14}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel. Vgl. das entsprechende Lacton (3-[4-Oxy-phenyl]-phthalid, Syst. No. 2514) und dessen Derivate.

$HO\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4(CO_2H)$

6. ***4.4'-Dioxy-diphenylmethan-carbonsäure-(3), 5-[4-Oxy-benzyl]-salicylsäure*** $C_{14}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5.5'-Methylendisalicylsäure beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder bei der Einw. von starker Kalilauge im Einschlußrohr bei 140°, neben 4.4'-Dioxy-diphenylmethan (CLEMMENSEN, HEITMAN, *Am. Soc.* 33, 739). — Schwach rötlich, amorph. Schmilzt oberhalb 60°. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in Äther, Aceton, Essigester und Eisessig, unlöslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Petroläther. — Gibt mit $FeCl_3$ in wäßr. Lösung eine blaue Färbung.

$HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot OH$

3. Oxy-carbonsäuren $C_{15}H_{14}O_4$.

1. ***4.2'-Dioxy-dibenzyl-a-carbonsäure, β-[2-Oxy-phenyl]-a-[4-oxy-phenyl]-propionsäure, 2-Oxy-a-[4-oxy-phenyl]-hydrozimtsäure*** $C_{15}H_{14}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)\cdot CO_2H$.

α'-Brom-4-oxy-2'-methoxy-dibenzyl-α-carbonsäure, β-Brom-α-[4-oxy-phenyl]-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure $C_{16}H_{15}O_4Br = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α.β-Dibrom-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure und Phenol bei Wasserbadtemperatur (STOERMER, FRIEMEL, *B.* 44, 1845). — Tafeln (aus Eisessig). F: 185—186°. — Gibt beim Behandeln mit Sodalösung 4'-Oxy-2-methoxy-stilben. Beim Behandeln mit überschüssiger 10%iger Natronlauge entsteht eine amorphe bromfreie Säure, die sich bei Wasserbadtemperatur unter Bildung von 4'-Oxy-2-methoxy-stilben zersetzt.

α'-Brom-4-oxy-2'-äthoxy-dibenzyl-α-carbonsäure, β-Brom-α-[4-oxy-phenyl]-β-[2-äthoxy-phenyl]-propionsäure $C_{17}H_{17}O_4Br = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α.β-Dibrom-β-[2-äthoxy-phenyl]-propionsäure (*Hptw. Bd. X, S. 243*) und Phenol bei Wasserbadtemperatur (STOERMER, FRIEMEL, *B.* 44, 1852). — Nadeln (aus Eisessig). F: 166°. — Gibt beim Behandeln mit Sodalösung 4'-Oxy-2-äthoxy-stilben.

2. ***4.a-Dioxy-dibenzyl-a-carbonsäure, a-Oxy-β-phenyl-a-[4-oxy-phenyl]-propionsäure, [4-Oxy-phenyl]-benzyl-glykolsäure, a-Oxy-a-[4-oxy-phenyl]-hydrozimtsäure*** $C_{15}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

α-Oxy-β-phenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-propionsäure, [4-Methoxy-phenyl]-benzyl-glykolsäure $C_{16}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Neben geringen Mengen α-Oxy-β-phenyl-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäure(?) (s. u.) beim Kochen von α-Phenyl-β-anisoyl-äthylenoxyd (Syst. No. 2514) mit alkoh. Natronlauge (JÖRLANDER, *B.* 50, 412). — Prismen (aus Alkohol). F: 182° (Zers.). Schwer löslich in siedendem Wasser und in Benzol, leichter in Alkohol und Äther, ziemlich leicht löslich in Eisessig. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumbichromat in Eisessig [4-Methoxy-phenyl]-benzyl-keton. Gibt beim Aufkochen mit Eisessig und etwas konz. Schwefelsäure 2-[4-Methoxy-phenyl]-inden-(1)-on-(3), beim Aufkochen mit Acetanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure 2-[4-Methoxy-phenyl]-1-acetyl-inden-(1)-on-(3), beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat α-[4-Methoxy-phenyl]-zimtsäure. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe; die Lösung wird beim Erwärmen fast schwarz; beim Verdünnen mit Wasser erhält man eine rote Lösung, die auf Zusatz von Alkali dunkelblauviolett wird.

3. ***a-Oxy-β-phenyl-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure, 4-Oxy-benzhydryl-glykolsäure*** $C_{15}H_{14}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

α-Oxy-β-phenyl-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäure (?), 4-Methoxy-benzhydrylglykolsäure (?) $C_{16}H_{16}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H(?)$. *B.* Neben überwiegenden Mengen α-Oxy-β-phenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-propionsäure (s. o.) beim Kochen von α-Phenyl-β-anisoyl-äthylenoxyd (Syst. No. 2514) mit alkoh. Natronlauge (JÖRLANDER, *B.* 50, 413). — Prismen (aus Alkohol). F: 182° (geringe Zersetzung). Schwer löslich

in siedendem Wasser und in Benzol, ziemlich leicht löslich in Alkohol. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Eisessig und beim Kochen mit Acetanhydrid keine definierten Produkte; bleibt beim Behandeln mit Eisessig und konz. Schwefelsäure unverändert. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote Färbung; auf Zusatz von Alkali erfolgt kein Farbenumschlag.

4. ***2.2'-Dioxy-3-methyl-diphenylmethan-α-carbonsäure, 2.2'-Dioxy-3-methyl-diphenyl-essigsäure*** $C_{15}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel.

OH HO CH₃ — ⟨ ⟩·CH(CO₂H)·⟨ ⟩

2-Oxy-2'-methoxy-3-methyl-diphenylessigsäure $C_{16}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2514) entsteht neben 4-Oxy-2'-methoxy-3-methyl-diphenylacetamid aus o-Kresol und 2-Methoxy-mandelsäurenitril in Gegenwart von 73%iger Schwefelsäure (BISTRZYCKI, PAULUS, PERRIN, *B.* **44**, 2614).

5. ***4.2'-Dioxy-3-methyl-diphenylmethan-α-carbonsäure, 4.2'-Dioxy-3-methyl-diphenylessigsäure*** $C_{15}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel.

CH₃ OH — HO·⟨ ⟩·CH(CO₂H)·⟨ ⟩

4-Oxy-2'-methoxy-3-methyl-diphenylacetamid $C_{16}H_{17}O_3N = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Methoxy-mandelsäurenitril und o-Kresol in Gegenwart von 73%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad, neben dem Lacton der 2-Oxy-2'-methoxy-3-methyl-diphenylessigsäure (BISTRZYCKI, PAULUS, PERRIN, *B.* **44**, 2614). — Prismen mit $1 C_2H_4O_2$ (aus Eisessig); gibt die Essigsäure bei 120° ab. F: 130—131°.

6. ***4.4'-Dioxy-3-methyl-diphenylmethan-α-carbonsäure, 4.4'-Dioxy-3-methyl-diphenylessigsäure*** $C_{15}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel.

CH₃ — HO·⟨ ⟩·CH(CO₂H)·⟨ ⟩·OH

4-Oxy-4'-methoxy-3-methyl-diphenylessigsäure $C_{16}H_{16}O_4 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Nitrils (s. u.) mit siedender alkoholischer Kalilauge (BISTRZYCKI, PAULUS, PERRIN, *B.* **44**, 2601). — Prismen (aus Wasser). F: 128° bis 129°. Leicht löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Benzol, schwer in siedendem Wasser. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot und wird beim Erhitzen unter Entwicklung von CO rotbraun. — $AgC_{16}H_{15}O_4$.

4-Oxy-4'-methoxy-3-methyl-diphenylacetonitril $C_{16}H_{15}O_2N = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CN$. *B.* Aus 4-Methoxy-mandelsäurenitril und o-Kresol in Gegenwart von 73%iger Schwefelsäure bei 100° (BISTRZYCKI, PAULUS, PERRIN, *B.* **44**, 2601). — Prismen (aus 50%iger Essigsäure). F: 142—143°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, schwer in Äther, sehr wenig in siedendem Wasser und Ligroin.

4'-Methoxy-4-acetoxy-3-methyl-diphenylacetonitril $C_{18}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CN$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 74,5—76° (BISTRZYCKI, PAULUS, PERRIN, *B.* **44**, 2601). Leicht löslich in kaltem Benzol, Äther und Eisessig.

7. ***6.2'-Dioxy-3-methyl-diphenylmethan-α-carbonsäure, 6.2'-Dioxy-3-methyl-diphenylessigsäure*** $C_{15}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel.

CH₃ OH — ⟨ ⟩·CH(CO₂H)·⟨ ⟩ — OH

6-Oxy-2'-methoxy-3-methyl-diphenylessigsäure $C_{16}H_{16}O_4 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2514) entsteht aus 2-Methoxy-mandelsäurenitril und p-Kresol in Gegenwart von 73%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad; man spaltet das Lacton durch Kochen mit 6%iger Kalilauge (BISTRZYCKI, PAULUS, PERRIN, *B.* **44**, 2611). — Nadeln mit $1 H_2O$ (aus Sodalösung durch verd. Salzsäure). Verliert das Krystallwasser im Vakuum über $CaCl_2$; gibt bei 150° 2 Mol H_2O unter Rückbildung des Lactons ab. Die wasserhaltige Säure läßt sich aus Benzol ohne Abgabe des Krystallwassers umkrystallisieren und schmilzt dann, rasch erhitzt, bei 150°. — $BaC_{16}H_{14}O_4 + H_2O$. Hellgelbe Blättchen.

6-Oxy-2'-methoxy-3-methyl-diphenylacetamid $C_{16}H_{17}O_3N = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Lacton der 6-Oxy-2'-methoxy-3-methyl-diphenylessigsäure (Syst. No. 2514) und alkoh. Ammoniak bei 100° im Einschlußrohr (BISTRZYCKI, PAULUS, PERRIN, *B.* **44**, 2613). — Prismen (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 177—178°. Sehr wenig löslich in siedendem Äther und Benzol. Sehr leicht löslich in kalter 1n-Kalilauge, durch CO_2 unverändert fällbar.

6-Oxy-2'-methoxy-3-methyl-diphenylessigsäurehydrazid $C_{16}H_{18}O_3N_2 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Lacton der 6-Oxy-2'-methoxy-3-methyl-diphenylessigsäure (Syst. No. 2514) und Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol

(BISTRZYCKI, PAULUS, PERRIN, *B.* 44, 2613). — Prismen. F: 154°. Ziemlich schwer löslich in kaltem absolutem Alkohol. Leicht löslich in kalter verdünnter Salzsäure; löslich in 1n-Kalilauge unter Zersetzung. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Aufbewahren blau, bei Zusatz von Kaliumnitrat grünlichbraun.

6-Oxy-2'-methoxy-3-methyl-diphenylessigsäure-benzalhydrazid $C_{23}H_{22}O_3N_2$ = $HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 6-Oxy-2'-methoxy-3-methyl-diphenylessigsäurehydrazid und Benzaldehyd in kaltem Alkohol (BISTRZYCKI, PAULUS, PERRIN, *B.* 44, 2613). — Krystalle (aus Alkohol). F: 202°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelblicher Farbe.

8. ***6.4'-Dioxy-3-methyl-diphenylmethan-α-carbonsäure, 6.4'-Dioxy-3-methyl-diphenylessigsäure*** $C_{15}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel.

CH_3
$\langle\rangle\cdot CH(CO_2H)\cdot\langle\rangle\cdot OH$
OH

6-Oxy-4'-methoxy-3-methyl-diphenylessigsäure $C_{16}H_{16}O_4 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2514) entsteht aus 4-Methoxy-mandelsäurenitril und p-Kresol in Gegenwart von 73%iger Schwefelsäure (STOERMER, *B.* 44, 1863; BISTRZYCKI, PAULUS, PERRIN, *B.* 44, 2602); man spaltet das Lacton durch Kochen mit 6%iger Kalilauge (B., P., P.). — Prismen (aus Benzol). F: 140° (Zers.) (B., P., P.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Benzol (B., P., P.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett; beim Erhitzen wird CO entwickelt (B., P., P.). — $NH_4C_{16}H_{15}O_4$. Nadeln (B., P., P.).

6-Oxy-4'-methoxy-3-methyl-diphenylacetamid $C_{16}H_{17}O_3N = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Lacton der 6-Oxy-4'-methoxy-3-methyl-diphenylessigsäure (Syst. No. 2514) durch Einw. von 25%igem Ammoniak und etwas Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (BISTRZYCKI, PAULUS, PERRIN, *B.* 44, 2603). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 137,5°. Schwer löslich in Benzol, sehr wenig in Äther. Löslich in kalter verdünnter Kalilauge und Sodalösung, durch CO_2 fällbar.

6-Oxy-4'-methoxy-3-methyl-diphenylessigsäurehydrazid $C_{16}H_{18}O_3N_2 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Lacton der 6-Oxy-4'-methoxy-3-methyl-diphenylessigsäure (Syst. No. 2514) und Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (BISTRZYCKI, PAULUS, PERRIN, *B.* 44, 2603). — Mikroskopische Tafeln. Zersetzt sich bei 182,5°. Schwer löslich in Chloroform, sehr wenig in siedendem Benzol und Äther. Löslich in kalter 1n-Kalilauge und in warmer Sodalösung, durch CO_2 fällbar. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwach violett.

6-Oxy-4'-methoxy-3-methyl-diphenylessigsäure-benzalhydrazid $C_{23}H_{22}O_3N_2$ = $HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Hydrazid (s. o.) und Benzaldehyd in absol. Alkohol (BISTRZYCKI, PAULUS, PERRIN, *B.* 44, 2604). — Fast farblose Tafeln. F: 184°. — Wird beim Erwärmen mit verd. Kalilauge zersetzt.

9. ***2.2'-Dioxy-4-methyl-diphenylmethan-α-carbonsäure, 2.2'-Dioxy-4-methyl-diphenylessigsäure*** $C_{15}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel.

$OH \quad\quad OH$
$CH_3\cdot\langle\rangle\cdot CH(CO_2H)\cdot\langle\rangle$

2-Oxy-2'-methoxy-4-methyl-diphenylessigsäure $C_{16}H_{16}O_4 = CH_3\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2514) entsteht aus 2-Methoxy-mandelsäurenitril und m-Kresol in Gegenwart von starker Schwefelsäure (STOERMER, FRIEMEL, *B.* 44, 3262; STOCKMANN, *B.* 45, 2548).

4. Oxy-carbonsäuren $C_{16}H_{16}O_4$.

1. ***α-Oxy-α-phenyl-α-[2-oxy-phenyl]-propan-β-carbonsäure, β-Oxy-β-phenyl-β-[2-oxy-phenyl]-isobuttersäure*** $C_{16}H_{16}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

β-Oxy-β-phenyl-β-[2-methoxy-phenyl]-isobuttersäuremethylester $C_{18}H_{20}O_4$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methoxy-benzophenon und α-Brom-propionsäuremethylester in Gegenwart von Zink in Benzol (STOERMER, *B.* 44, 665). — Krystalle (aus Alkohol). F: 82—83°. — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die mit Natriumsulfat versetzte methylalkoholische Lösung erhält man Methyläther-α-methyl-β-phenyl-o-cumarsäuremethylester (S. 165) und Methyläther-α-methyl-β-phenyl-cumarinsäure-methylester (S. 165).

2. ***α-Oxy-α-phenyl-α-[4-oxy-phenyl]-propan-β-carbonsäure, β-Oxy-β-phenyl-β-[4-oxy-phenyl]-isobuttersäure*** $C_{16}H_{16}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

β-Oxy-β-phenyl-β-[4-methoxy-phenyl]-isobuttersäuremethylester $C_{18}H_{20}O_4$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-benzophenon und α-Brom-propionsäuremethylester in Gegenwart von Magnesium in Benzol (BERBERIANU, *C.* **1915** II, 399). — F: 124—125°.

3. ***2.2'-Dioxy-4-methyl-benzhydrylessigsäure*** $C_{16}H_{16}O_4$, s. nebenstehende Formel.

$CH_3 \cdot \langle\rangle \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot \langle\rangle$ (OH an beiden Ringen)

2-Oxy-2'-methoxy-4-methyl-benzhydrylbromessigsäure $C_{17}H_{17}O_4Br$ = $HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (3-Brom-7-methyl-4-[2-methoxy-phenyl]-3.4-dihydrocumarin, Syst. No. 2514) entsteht beim Erwärmen von α.β-Dibrom-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure mit m-Kresol (STOERMER, FRIEMEL, *B.* **44**, 3259).

5. *α.γ*-**Dioxy-*β.δ*-diphenyl-butan-*α*-carbonsäure, *α.γ*-Dioxy-*β.δ*-diphenyl-n-valeriansäure** $C_{17}H_{18}O_4$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus dem niedrigerschmelzenden α-Oxy-β.δ-diphenyl-γ-valerolacton (Syst. No. 2514) beim Erwärmen mit verd. Kalilauge (SPÄTH, *M.* **33**, 1039). — $KC_{17}H_{17}O_4$. Krystalle. F: 228—230° (Zers.). Gibt beim Erhitzen auf 240—250° im Vakuum das flüssige α.γ-Diphenyl-α-propylen.

Methylester $C_{18}H_{20}O_4$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid in Aceton auf das Silbersalz der α.γ-Dioxy-β.δ-diphenyl-n-valeriansäure (SPÄTH, *M.* **33**, 1044). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 124—126° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt das niedrigerschmelzende α-Oxy-β.δ-diphenyl-γ-valerolacton.

Äthylester $C_{19}H_{22}O_4$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Äthyljodid in Aceton auf das Silbersalz der α.γ-Dioxy-β.δ-diphenyl-n-valeriansäure (SPÄTH, *M.* **33**, 1045). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 122—123° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt niedrigerschmelzendes α-Oxy-β.δ-diphenyl-γ-valerolacton.

Methylamid $C_{18}H_{21}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot HC$——O / $C_6H_5 \cdot HC \cdot CH(OH)$ >$C(OH) \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus niedrigerschmelzendem α-Oxy-β.δ-diphenyl-γ-valerolacton durch Erhitzen mit Methylamin in Methanol auf 100° im Einschlußrohr (SPÄTH, *M.* **33**, 1052). Beim Aufbewahren einer wäßrig-alkoholischen Lösung des Methylamidins (s. u.) (SP., *M.* **33**, 1054). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 174—175° (Zers.). — Wird durch verd. Salzsäure in Methylamin und α-Oxy-β.δ-diphenyl-γ-valerolacton gespalten.

Nitril, β-Oxy-α.γ-diphenyl-butyraldehydcyanhydrin $C_{17}H_{17}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot CN$. *B.* Aus Phenylacetaldehyd durch Einw. von Kaliumcyanid in verd. Alkohol (SPÄTH, *M.* **33**, 1036). — Nadeln (aus Aceton). Schmilzt im auf 130° vorgeheizten Bade bei 146—148° (Zers.). Schwer löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure und Alkohol oder beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung niedrigerschmelzendes α-Oxy-β.δ-diphenyl-γ-valerolacton; beim Schütteln mit Benzoylchlorid und verd. Kalilauge entsteht das Benzoat dieses Lactons. Liefert mit Methylamin das Methylamidin (s. u.). Gibt mit Hydrazinhydrat das Hydrazidimid bezw. Amidhydrazon; reagiert entsprechend mit Phenylhydrazin.

Methylamidin $C_{18}H_{22}O_2N_2$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Nitril und Methylamin in Methanol (SPÄTH, *M.* **33**, 1053). — Sirupöse, allmählich fest werdende Masse. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — Gibt beim Eindampfen mit verd. Salzsäure niedrigerschmelzendes α-Oxy-β.δ-diphenyl-γ-valerolacton. Liefert beim Aufbewahren der wäßrig-alkoholischen Lösung das Methylamid (s. o.).

Hydrazid $C_{17}H_{20}O_3N_2$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot HC$——O / $C_6H_5 \cdot HC \cdot CH(OH)$ >$C(OH) \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus niedrigerschmelzendem α-Oxy-β.δ-diphenyl-γ-valerolacton und Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (SPÄTH, *M.* **33**, 1051). — Krystalle. F: 184—185°. — Zerfällt bei Einw. von Salzsäure in die Ausgangssubstanzen.

Hydrazid-imid bezw. Amid-hydrazon $C_{17}H_{21}O_2N_3$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot C(:N \cdot NH_2) \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Nitril (s. o.) und Hydrazinhydrat in heißem Alkohol (SPÄTH, *M.* **33**, 1051). —

Nadeln. F: 183—184°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Wird durch Mineralsäuren in niedrigerschmelzendes α-Oxy-β.δ-diphenyl-n-valerolacton übergeführt. Einw. von Eisessig: SP.

6. Oxy-carbonsäuren $C_{19}H_{22}O_4$.

1. *γ-Oxy-γ-phenyl-β-[α-oxy-benzyl]-n-capronsäure* $C_{19}H_{22}O_4 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. Über Lactone dieser Säure vgl. Syst. No. 2514.

2. *γ.δ-Dioxy-β.δ-diphenyl-önanthsäure* $C_{19}H_{22}O_4 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (5-Oxo-3-phenyl-2-[α-oxy-α-äthyl-benzyl]-tetrahydrofuran, Syst. No. 2514) entsteht bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf das höherschmelzende β-Phenyl-γ-benzoyl-butyrolacton (KOHLER, *Am.* **46**, 502).

3. *α.δ-Dioxy-γ.γ-dimethyl-δ.δ-diphenyl-n-valeriansäure* $C_{19}H_{22}O_4 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2514) entsteht bei der Oxydation von α-Oxy-δ.ε-oxido-β.β-dimethyl-α.α-diphenyl-pentan (Syst. No. 2388) mit CrO_3 in Eisessig in der Kälte (HALLER, RAMART-LUCAS, *C. r.* **159**, 147).

f) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_4$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{15}H_{12}O_4$.

1. *3.4-Dioxy-stilben-α-carbonsäure, β-Phenyl-α-[3.4-dioxy-phenyl]-acrylsäure, α-[3.4-Dioxy-phenyl]-zimtsäure* $C_{15}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel.

$(HO)_2C_6H_3 \cdot C(CO_2H){:}CH \cdot C_6H_5$ [Formel: ⟨⟩·CH:C(CO₂H)·⟨⟩·OH, OH]

2'-Nitro-3.4-dimethoxy-stilben-α-carbonsäure, 2-Nitro-α-[3.4-dimethoxy-phenyl]-zimtsäure $C_{17}H_{15}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}C(CO_2H) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3.4-Dimethoxy-phenylessigsäure durch Erhitzen des Natriumsalzes mit 2-Nitro-benzaldehyd und Essigsäureanhydrid auf 100° (PSCHORR, *A.* **391**, 38). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 190° (korr.).

6-Brom-2'-nitro-3.4-dimethoxy-stilben-α-carbonsäure, 2-Nitro-α-[6-brom-3.4-dimethoxy-phenyl]-zimtsäure $C_{17}H_{14}O_6NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}C(CO_2H) \cdot C_6H_2Br(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 6-Brom-3.4-dimethoxy-phenylessigsäure durch Erhitzen des Natriumsalzes mit 2-Nitro-benzaldehyd und Essigsäureanhydrid auf 100° (PSCHORR, *A.* **391**, 36). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 199—200° (korr.).

2. *2.2'-Dioxy-stilben-α-carbonsäure, α.β-Bis-[2-oxy-phenyl]-acrylsäure, 2-Oxy-α-[2-oxy-phenyl]-zimtsäure* $C_{15}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: OH, OH; ⟨⟩·CH:C(CO₂H)·⟨⟩]

2'-Methoxy-2-mercapto-stilben-α-carbonsäure $C_{16}H_{14}O_3S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}C(C_6H_4 \cdot SH) \cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2515) entsteht aus 2-Oxo-2.3-dihydro-thionaphthen und 2-Methoxy-benzaldehyd bei Gegenwart von Piperidin in heißem Alkohol; man spaltet das Lacton durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge (MARSCHALK, *J. pr.* [2] **88**, 245). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 134—136°.

3. *2.4'-Dioxy-stilben-α-carbonsäure, α-[2-Oxy-phenyl]-β-[4-oxy-phenyl]-acrylsäure, 4-Oxy-α-[2-oxy-phenyl]-zimtsäure* $C_{15}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: OH; HO·⟨⟩·CH:C(CO₂H)·⟨⟩]

2.4'-Dimethoxy-stilben-α-carbonsäure, 4-Methoxy-α-[2-methoxy-phenyl]-zimtsäure $C_{17}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 2-methoxy-phenylessigsaurem Natrium mit Anisaldehyd und Essigsäureanhydrid auf 123—125° (STOERMER, FRIEMEL, *B.* **44**, 1850). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 191°. Schwer löslich in Äther, etwas leichter in heißem Alkohol, Benzol und Chloroform. — Liefert bei der Destillation mit Natronkalk 2.4'-Dimethoxy-stilben.

4. *4.2'-Dioxy-stilben-α-carbonsäure, β-[2-Oxy-phenyl]-α-[4-oxy-phenyl]-acrylsäure, 2-Oxy-α-[4-oxy-phenyl]-zimtsäure* $C_{15}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: OH; ⟨⟩·CH:C(CO₂H)·⟨⟩·OH]

4-Oxy-2'-methoxy-stilben-α-carbonsäure, 2-Methoxy-α-[4-oxy-phenyl]-zimtsäure $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}C(C_6H_4 \cdot OH) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 4-oxy-

phenylessigsaurem Natrium mit 2-Methoxy-benzaldehyd und Essigsäureanhydrid auf 125° (STOERMER, FRIEMEL, *B.* **44**, 1851). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 202°. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol, schwer in Benzol, fast unlöslich in Ligroin, CS_2 und Chloroform. — Gibt bei der Destillation mit Natronkalk 4′-Oxy-2-methoxy-stilben.

4.2′-Dimethoxy-stilben-α-carbonsäure, 2-Methoxy-α-[4-methoxy-phenyl]-zimtsäure $C_{17}H_{16}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH{:}C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Oxy-2′-methoxy-stilben-α-carbonsäure durch Umsetzung mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung und Verseifung des entstandenen Esters (STOERMER, FRIEMEL, *B.* **44**, 1852). — Täfelchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 198°. Sehr wenig löslich in Äther, leichter in heißem Alkohol. — Gibt bei der Destillation mit Natronkalk 2.4′-Dimethoxy-stilben.

5. ***2′.4′-Dioxy-stilben-α-carbonsäure, α-Phenyl-β-[2.4-dioxy-phenyl]-acrylsäure, 2.4-Dioxy-α-phenyl-zimtsäure*** $C_{15}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel.

OH
HO·⟨⟩·CH:C(CO₂H)·⟨⟩

2′.4′-Dimethoxy-stilben-α-carbonsäure, 2.4-Dimethoxy-α-phenyl-zimtsäure $C_{17}H_{16}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH{:}C(C_6H_5)\cdot CO_2H$ *(S. 448)*. *B.* {Aus Resorcylaldehyd-dimethyläther .... (v. KOSTANECKI, SULSER, *B.* **38**, 942}; KAUFFMANN, *B.* **52**, 1432). — F: 191°.

6. ***2′.5′-Dioxy-stilben-α-carbonsäure, α-Phenyl-β-[2.5-dioxy-phenyl]-acrylsäure, 2.5-Dioxy-α-phenyl-zimtsäure*** $C_{15}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel.

OH
⟨⟩·CH:C(CO₂H)·⟨⟩
HO

2′.5′-Dimethoxy-stilben-α-carbonsäure, 2.5-Dimethoxy-α-phenyl-zimtsäure $C_{17}H_{16}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH{:}C(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 2.5-Dimethoxy-benzaldehyd mit phenylessigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf 150—160° (KAUFFMANN, *B.* **50**, 636). — Schwach grünlichgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 192°. Zeigt schwache Fluorescenz.

2.5-Dimethoxy-α-phenyl-zimtsäurenitril, 2′.5′-Dimethoxy-α-cyan-stilben $C_{17}H_{15}O_2N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH{:}C(C_6H_5)\cdot CN$ *(S. 448)*. Lichtelektrischer Effekt zwischen 350 und 650 mμ: PAULI, *Ann. Phys.* [4] **40**, 693.

7. ***3′.4′-Dioxy-stilben-α-carbonsäure, α-Phenyl-β-[3.4-dioxy-phenyl]-acrylsäure, 3.4-Dioxy-α-phenyl-zimtsäure*** $C_{15}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel.

HO
HO·⟨⟩·CH:C(CO₂H)·⟨⟩

3′.4′-Dimethoxy-stilben-α-carbonsäure, 3.4-Dimethoxy-α-phenyl-zimtsäure $C_{17}H_{16}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH{:}C(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Veratrumaldehyd mit phenylessigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf 150—160° (KAUFFMANN, *B.* **52**, 1432). — Krystalle (aus Eisessig). F: 224°.

8. ***3′.4′-Dioxy-stilben-carbonsäure-(4)*** $C_{15}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel.

HO
HO·⟨⟩·CH:CH·⟨⟩·CO₂H

2-Nitro-4′-oxy-3′-methoxy-stilben-carbonsäure-(4)-nitril, 2-Nitro-4′-oxy-3′-methoxy-4-cyan-stilben $C_{16}H_{12}O_4N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CN$. *B.* Aus Vanillin und 3-Nitro-4-methyl-benzonitril in Gegenwart von Piperidin bei 115° (PFEIFFER, *B.* **51**, 566). — Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig). F: 207°. Leicht löslich in heißem Eisessig, löslich in Alkohol und Xylol, schwer löslich in Ligroin.

2-Nitro-3′-methoxy-4′-acetoxy-stilben-carbonsäure-(4)-nitril, 2-Nitro-3′-methoxy-4′-acetoxy-4-cyan-stilben $C_{18}H_{14}O_5N_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CN$. Gelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 170° (PFEIFFER, *B.* **51**, 566).

g) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_4$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{15}H_{10}O_4$.

1. ***5.6-Dioxy-phenanthren-carbonsäure-(9)*** $C_{15}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel.

CO₂H
(Phenanthrengerüst)
OH OH

5.6-Dimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) $C_{17}H_{14}O_4 = \begin{matrix}(CH_3\cdot O)_2C_6H_2\cdot C\cdot CO_2H\\ C_6H_4\cdot CH\end{matrix}$. *B.* Durch Reduktion von 8-Brom-5.6-dimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) (S. 224) mit verkupfertem Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer

Natronlauge bei Siedetemperatur (PSCHORR, *A.* **391**, 38). — Stäbchen (aus 50%iger Essigsäure). F: 185—186°.

8 - Brom - 5.6 - dimethoxy - phenanthren - carbonsäure - (9) $C_{17}H_{13}O_4Br$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6HBr\cdot C\cdot CO_2H$ / C_6H_4 — CH. *B.* Durch Diazotieren von 6-Brom-3.4-dimethoxy-2'-amino-stilben-α-carbonsäure mit Amylnitrit und Salzsäure in Alkohol und Zersetzen der Diazolösung mit Kupferpulver (PSCHORR, *A.* **391**, 37). — Fast farblose Prismen (aus Methanol). Sintert stark bei 168—175°, schmilzt dann und zersetzt sich von 220° ab.

2. ***6.7 - Dioxy - phenanthren - carbonsäure - (9)*** $C_{15}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel.

CO₂H / HO· / HO (Strukturformel)

6.7 - Dimethoxy - phenanthren - carbonsäure - (9) $C_{17}H_{14}O_4$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2\cdot C\cdot CO_2H$ / $C_6H_4\cdot CH$. *B.* Durch Diazotieren von 3.4-Dimethoxy-2'-amino-stilben-α-carbonsäure und Eingießen der Diazolösung in siedende verdünnte Schwefelsäure (PSCHORR, *A.* **391**, 39). — Nadeln (aus Alkohol). F: 254° (korr.). — Gibt bei der Destillation unter 100—150 mm Druck 2.3-Dimethoxy-phenanthren (Ergw. Bd. VI, S. 505).

2. **1 - [2.4 - Dioxy - phenyl] - inden - carbonsäure - (2)** $C_{16}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2516) entsteht aus Hydrindon-(1)-carbonsäure-(2) und Resorcin bei Gegenwart von Chlorwasserstoff in Methanol (CRABTREE, ROBINSON, TURNER, *Soc.* **113**, 879).

(Strukturformel: CH_2, C·CO_2H, C, ·OH, OH)

h) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_4$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{18}H_{14}O_4$.

1. ***[4-Oxy-phenyl]-[2-oxy-naphthyl-(1)]-essigsäure*** $C_{18}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel.

(Strukturformel: OH, CH·CO_2H, ·OH)

[4-Methoxy-phenyl]-[2-oxy-naphthyl-(1)]-essigsäure $C_{19}H_{16}O_4$ = $HO\cdot C_{10}H_6\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2517) entsteht aus 4-Methoxy-mandelsäurenitril und β-Naphthol in Gegenwart von 73%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BISTRZYCKI, PAULUS, PERRIN, *B.* **44**, 2605).

2. ***2.4 - Dioxy - 1 - benzyl - naphthalin - carbonsäure - (3), 1.3 - Dioxy - 4 - benzyl - naphthoesäure - (2)*** $C_{18}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel.

(Strukturformel: $CH_2\cdot C_6H_5$, ·OH, ·CO_2H, OH)

Äthylester $C_{20}H_{18}O_4$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_{10}H_4(OH)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Menge durch Einw. von Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 1.3-Dioxy-4-[α-chlor-benzyl]-naphthoesäure-(2)-äthylester in siedendem Acetanhydrid (NOWAK, *M.* **35**, 923). — Gelbe Krystalle (aus Äther). F: 107°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die auf Zusatz von Salpetersäure in Gelbgrün übergeht. Gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, die beim Aufbewahren oder beim Erhitzen in Braun übergeht.

1.3-Dioxy-4-[α-chlor-benzyl]-naphthoesäure-(2)-äthylester $C_{20}H_{17}O_4Cl$ = $C_6H_5\cdot CHCl\cdot C_{10}H_4(OH)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Benzaldehyd und 1.3-Dioxy-naphthoesäure-(2)-äthylester beim Einleiten von Chlorwasserstoff, zweckmäßig in äther. Lösung (NOWAK, *M.* **35**, 911). — Hellgelbe Nadeln (aus Äther), Tafeln (aus Benzol). F: 125°. Sehr wenig löslich in Ligroin, leicht in heißem Benzol, Chloroform, Aceton und Äther. — Gibt bei der Einw. von Wasser, am besten in Acetonlösung, den Äther $[(HO)_2C_{10}H_4(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(C_6H_5)]_2O$ (S. 266); Geschwindigkeit der Einw. von Wasser: N., *M.* **35**, 918. Gibt bei der Einw. von Ammoniak-Gas in Benzol das sekundäre Amin $[(HO)_2C_{10}H_4(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(C_6H_5)]_2NH$ (Syst. No. 1912). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit scharlachroter Farbe, die auf Zusatz von Salpetersäure in Braun übergeht.

1.3-Dioxy-4-[α-brom-benzyl]-naphthoesäure-(2)-äthylester $C_{20}H_{17}O_4Br$ = $C_6H_5\cdot CHBr\cdot C_{10}H_4(OH)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Bromwasserstoff in ein äquimolekulares

Gemisch von Benzaldehyd und 1.3-Dioxy-naphthoesäure-(2)-äthylester (NOWAK, *M.* **35**, 914). — Gelbe Nadeln (aus Äther). F: 132°. Leicht löslich in Benzol, Aceton, Chloroform und Äther, sehr wenig in Ligroin.

3. ***2-Oxy-1-[4-oxy-benzyl]-naphthalin-carbonsäure-(3), 3-Oxy-4-[4-oxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)*** $C_{18}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel.

3-Oxy-4-[α-chlor-4-methoxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{20}H_{17}O_4Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester und Anisaldehyd in Äther (WEISHUT, *M.* **34**, 1548). — Gelbe Prismen (aus Benzol). F: 171—173°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in Aceton und Essigester, schwer in Äther und Ligroin. — Gibt mit Wasser in Acetonlösung in der Kälte 3-Oxy-4-[α-oxy-4-methoxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester, bei Siedetemperatur den Äther $[HO \cdot C_{10}H_5(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)]_2O$; Geschwindigkeit der Reaktion mit Wasser bei 20°: W., *M.* **34**, 1554. Gibt mit Ammoniak-Gas in Benzol das sek. Amin $[HO \cdot C_{10}H_5(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)]_2NH$. — Löslich in konz. Salpetersäure mit hellblauer, in konz. Schwefelsäure mit intensiv blauer, auf Zusatz von Salpetersäure über Rot in Grün übergehender Farbe. Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine schwach grüne Färbung.

3-Oxy-4-[α-brom-4-methoxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{20}H_{17}O_4Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von Bromwasserstoff in eine Lösung von 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester und Anisaldehyd in Äther (WEISHUT, *M.* **34**, 1550). — Gelbe Prismen (aus Benzol oder CS_2). F: 162—164°. — Geschwindigkeit der Reaktion mit Wasser bei 20°: W., *M.* **34**, 1554.

4. ***2-Oxy-1-[α-oxy-benzyl]-naphthalin-carbonsäure-(3), 3-Oxy-4-[α-oxy-benzyl]-naphthoesäure-(2), Phenyl-[2-oxy-3-carboxy-naphthyl-(1)]-carbinol*** $C_{18}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel.

Methylester $C_{19}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-4-[α-chlor-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester durch Kochen mit Wasser (FRIEDL, *M.* **31**, 924) oder mit wäßr. Aceton (ROSLAV, *M.* **34**, 1518) oder durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd (F.). — Schwach gelbliche Prismen (aus Benzol). F: 174—175° (F.). — Wird durch Salzsäure oder Kalilauge in Benzaldehyd und 3-Oxy-naphthoesäure-(2) gespalten (R.). Liefert in Benzol mit Chlorwasserstoff 3-Oxy-4-[α-chlor-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester (R.).

3-Oxy-4-[α-methoxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{20}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 3-Oxy-4-[α-chlor-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester mit Methanol (FRIEDL, *M.* **31**, 926). — Gelbliche Prismen (aus Benzol + Alkohol). F: 177°.

3-Oxy-4-[α-äthoxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{21}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 3-Oxy-4-[α-chlor-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester mit Alkohol (FRIEDL, *M.* **31**, 927). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 116—117°.

3-Oxy-4-[α-phenoxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{25}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_6H_5) \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-4-[α-chlor-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester und Phenol in siedendem Benzol (FRIEDL, *M.* **31**, 927). — Prismen (aus Benzol + Alkohol). F: 188°. Schwer löslich in Alkohol.

3-Oxy-4-[α-p-tolyloxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{26}H_{22}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-4-[α-chlor-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester und p-Kresol in siedendem Benzol (ROSLAV, *M.* **34**, 1506). — Schwach gelbliche Blättchen (aus Chloroform + Alkohol). F: 192—193°. Schwer löslich in Alkohol. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rotviolette, mit Eisenchlorid in heißem Alkohol eine schwach grüne Färbung.

3-Oxy-4-[α-thymoxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{29}H_{28}O_4 = C_6H_5 \cdot CH[O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2] \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-4-[α-chlor-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester und Thymol in siedendem Benzol (ROSLAV, *M.* **34**, 1507). — Gelbe Blättchen (aus Chloroform). F: 187—188°. Löslich in Chloroform und Essigester, unlöslich in Petroläther. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rotviolette, mit $FeCl_3$ in heißem Alkohol allmählich eine grüne Färbung.

3-Oxy-4-[α-acetoxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{21}H_{18}O_5 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-4-[α-oxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester und siedendem Acetanhydrid (FRIEDL, *M.* **31**, 925). — Gelbliche Krystalle (aus Benzol). F: 136—137°.

3-Acetoxy-4-[α-acetoxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{23}H_{20}O_6 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_{10}H_5(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Oxy-4-[α-chlor-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester mit Acetanhydrid und Natriumacetat (FRIEDL, *M.* 31, 926). — Amorphes Pulver (aus Benzol + Petroläther). F: 70—73°; zersetzt sich bei 85°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig, schwer in Äther, Petroläther und Essigester.

3-Oxy-4-[4-nitro-α-oxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{19}H_{15}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-4-[α-chlor-4-nitro-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester beim Kochen mit wäßr. Aceton (SEIB, *M.* 34, 1570). — Citronengelbe Prismen (aus Benzol). F: 188—190°. Schwer löslich in Aceton, Benzol, Alkohol und Äther. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe. Gibt mit $FeCl_3$ in Alkohol eine grüne Färbung.

3-Oxy-4-[4-nitro-α-methoxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{20}H_{17}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-4-[α-chlor-4-nitro-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester und Methanol in siedendem Benzol (SEIB, *M.* 34, 1571). — Gelbliche Prismen (aus Benzol + Methanol). F: 149—150°. Leicht löslich in Benzol und Äther, sehr wenig in Methanol. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe. Gibt mit $FeCl_3$ in Alkohol eine smaragdgrüne Färbung.

3-Oxy-4-[4-nitro-α-äthoxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{21}H_{19}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-4-[α-chlor-4-nitro-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester durch Kochen mit Alkohol (SEIB, *M.* 34, 1573). — Gelbliche Tafeln (aus Benzol + Alkohol). F: 116—117° bei raschem Erhitzen. Leicht löslich in Chloroform, heißem Benzol und Ligroin, schwerer in Alkohol. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe. Gibt mit $FeCl_3$ in Alkohol eine smaragdgrüne Färbung.

3-Oxy-4-[4-nitro-α-phenoxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{25}H_{19}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot C_6H_5) \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-4-[α-chlor-4-nitro-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester und Natriumphenolat in siedendem Benzol (SEIB, *M.* 34, 1574). — Nadeln mit ca. $1^1/_2$ C_6H_6 (aus Benzol), wird bei 100° benzolfrei. F: 181—181,5°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Benzol, löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, sehr wenig in Petroläther. — Die orangerote Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von konz. Salpetersäure rot.

3-Oxy-4-[4-nitro-α-p-tolyloxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{26}H_{21}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-4-[α-chlor-4-nitro-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester und p-Kresol bei Gegenwart von Natrium in siedendem Benzol (SEIB, *M.* 34, 1575). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 180—180,5°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Petroläther. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit schwach rötlicher Farbe. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol nach einiger Zeit eine schwach grüne Färbung.

3-Oxy-4-[4-nitro-α-thymoxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{29}H_{27}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH[O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2] \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-4-[α-chlor-4-nitro-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester und Thymol bei Gegenwart von Natrium in siedendem Benzol (SEIB, *M.* 34, 1576). — Gelbliche Prismen (aus Benzol). F: 208° bis 209°. Leicht löslich in warmem Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol und Petroläther. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist erst hellgelb, dann schwach orange und gibt mit konz. Salpetersäure beim Erwärmen eine unbeständige Grünfärbung.

3-Oxy-4-[4-nitro-α-acetoxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{21}H_{17}O_7N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-4-[4-nitro-α-oxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester beim Kochen mit Acetanhydrid (SEIB, *M.* 34, 1571). — Schwach gelbe Prismen (aus Benzol). F: 185—187,5°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin und Petroläther. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe. Gibt mit $FeCl_3$ in Alkohol allmählich eine grüne Färbung.

2. 2-Oxy-1-[α-oxy-4-methyl-benzyl]-naphthalin-carbonsäure-(3), 3-Oxy-4-[α-oxy-4-methyl-benzyl]-naphthoesäure-(2), p-Tolyl-[2-oxy-3-carboxy-naphthyl-(1)]-carbinol $C_{19}H_{16}O_4$, s. nebenstehende Formel.

HO·CH·C_6H_4·CH_3 ; ·OH ; ·CO_2H

Methylester $C_{20}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Zusatz von Wasser zu einer Lösung von 3-Oxy-4-[α-brom-4-methyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester in Aceton bei Zimmertemperatur (REBEK, *M.* 34, 1528). — Gelbliche Blättchen (aus Aceton). F: 155—158°. Leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol. — Gibt beim Erhitzen auf 160—200° Bis-[p-tolyl-(2-oxy-3-carbomethoxy-α-naphthyl)-methyl]-äther. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau-

violett und wird auf Zusatz von konz. Salpetersäure grün. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine grüne Färbung.

3-Oxy-4-[α-methoxy-4-methyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{21}H_{20}O_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-4-[α-chlor-4-methyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester oder der entsprechenden Bromverbindung und Methanol (REBEK, *M.* **34**, 1533). — Prismen (aus Benzol + Methanol). F: 178—180,5°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Methanol und Äther. — Farbenreaktionen: R.

3-Oxy-4-[α-äthoxy-4-methyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{22}H_{22}O_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-4-[α-chlor-4-methyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester und Alkohol in siedendem Benzol (REBEK, *M.* **34**, 1534). — Prismen (aus Alkohol). F: 95,5—97,5°. Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, weniger in Alkohol, Petroläther und Äther. — Farbenreaktionen: R.

3-Oxy-4-[α-propyloxy-4-methyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{23}H_{24}O_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CH_2\cdot C_2H_5)\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-4-[α-chlor-4-methyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester und Propylalkohol in siedendem Benzol (REBEK, *M.* **34**, 1534). — Gelbliche Prismen (aus Äther). F: 105,5—108,5°. Leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform und Aceton, weniger in Alkohol, schwer in Petroläther. — Farbenreaktionen: R.

3-Oxy-4-[α-phenoxy-4-methyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{26}H_{22}O_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot C_6H_5)\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-4-[α-chlor-4-methyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester und 1 Mol Phenol in siedendem Benzol (REBEK, *M.* **34**, 1535). — Schwach gelbliche Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 175—176°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, sehr wenig in Wasser und Petroläther. — Farbenreaktionen: R.

3-Oxy-4-[α-p-tolyloxy-4-methyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{27}H_{24}O_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* analog der Phenoxyverbindung (s. o.). — Ganz schwach gelbliche Tafeln oder Blättchen (aus Benzol + Petroläther oder aus Benzol + Alkohol). F: 165,5—167° (REBEK, *M.* **34**, 1537). Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol und Äther. — Farbenreaktionen: R.

3-Oxy-4-[α-thymoxy-4-methyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{30}H_{30}O_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH[O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2]\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* analog der Phenoxyverbindung (s. o.). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 188—189° (REBEK, *M.* **34**, 1538). Leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol, schwer in Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Wasser. — Farbenreaktionen: R.

Bis-[p-tolyl-(2-oxy-3-carbomethoxy-α-naphthyl)-methyl]-äther $C_{40}H_{34}O_7 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot CH(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-4-[α-chlor-4-methyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester oder der entsprechenden Bromverbindung bei mehrstündigem Kochen mit Salzsäure (REBEK, *M.* **34**, 1529). Beim Erhitzen von 3-Oxy-4-[α-oxy-4-methyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester auf 160—200° (R., *M.* **34**, 1530). — Gelbe Blättchen (aus Benzol). F: 216,5—219°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Äther, löslich in Chloroform und Benzol. — Farbenreaktionen: R.

i) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_4$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{20}H_{16}O_4$.

1. ***2.4-Dioxy-triphenylmethan-α-carbonsäure, 2.4-Dioxy-triphenylessigsäure*** $C_{20}H_{16}O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$ *(S. 453)*. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2518) entsteht aus Benzilsäure und Resorcin in Gegenwart von Zinntetrachlorid in Benzol (STAUDINGER, BEREZA, *A.* **380**, 268) oder in Gegenwart von konz. Schwefelsäure in Eisessig (FRIES, KOHLHAAS, *A.* **389**, 386). — F: 140° (ST., B.).

2.4-Dimethoxy-triphenylmethan-α-carbonsäure, 2.4-Dimethoxy-triphenylessigsäure $C_{22}H_{20}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$ *(S. 454)*. Gibt beim Erhitzen auf 245° 2.4-Dimethoxy-triphenylmethan (FRIES, KOHLHAAS, *A.* **389**, 387). Liefert bei Einw. von konz. Schwefelsäure in der Kälte 2.4-Dimethoxy-triphenylcarbinol (F., K.), das beim Erwärmen des Reaktionsgemisches in 2.4-Dimethoxy-triphenylcarbinol-sulfonsäure-(5) übergeht (v. LIEBIG, *A.* **360**, 240).

2. ***2.5-Dioxy-triphenylmethan-α-carbonsäure, 2.5-Dioxy-triphenylessigsäure*** $C_{20}H_{16}O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$. Vgl. das entsprechende Lacton, Syst. No. 2518.

3. ***4.4'-Dioxy-triphenylmethan-α-carbonsäure, 4.4'-Dioxy-triphenylessigsäure*** $C_{20}H_{16}O_4 = (HO\cdot C_6H_4)_2C(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

4.4'-Dioxy-triphenylacetonitril $C_{20}H_{15}O_2N = (HO\cdot C_6H_4)_2C(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Bei 3-stdg. Kochen von 4.4'-Dimethoxy-triphenylacetonitril mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (VORLÄNDER, *B.* **44**, 2472). — Blättchen (aus Äther + Ligroin). F: 202°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Äther; schwer löslich in Wasser, sehr wenig in Petroläther und Benzol. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine schwach braunrote Färbung.

4.4'-Dimethoxy-triphenylacetonitril, Phenyl-bis-[4-methoxy-phenyl]-acetonitril $C_{22}H_{19}O_2N = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2C(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus Benzoylcyanid und Anisol in Gegenwart von $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff bei 0° (VORLÄNDER, *B.* **44**, 2471). — Stäbchen (aus Methanol). F: 98°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 4.4'-Dimethoxy-triphenylmethan. Liefert mit rauchender Salzsäure bei 200° Phenol, Anissäure und einen amorphen, roten Farbstoff. Gibt bei 3-stdg. Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) 4.4'-Dioxy-triphenylacetonitril, bei 2—3-tägigem Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 2,0) und rotem Phosphor 4-Oxy-diphenylessigsäure. Wird bei der Kalischmelze teilweise unter Bildung von Benzoesäure und Anissäure gespalten. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

4.4'-Diäthoxy-triphenylacetonitril, Phenyl-bis-[4-äthoxy-phenyl]-acetonitril $C_{24}H_{23}O_2N = (C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4)_2C(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus Benzoylcyanid und Phenetol in Gegenwart von $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (VORLÄNDER, *B.* **44**, 2474). — Prismen (aus Alkohol). F: 120°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

4.4'-Diacetoxy-triphenylacetonitril $C_{24}H_{19}O_4N = (CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4)_2C(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus 4.4'-Dioxy-triphenylacetonitril durch Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (VORLÄNDER, *B.* **44**, 2473). — Blättchen (aus Methanol). F: 130°.

4. ***2'.2''-Dioxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2)*** $C_{20}H_{16}O_4 = (HO\cdot C_6H_4)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

2'.2''-Dimethoxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2) $C_{22}H_{20}O_4 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 3.3-Bis-[2-methoxy-phenyl]-phthalid (Syst. No. 2539) mit Zinkstaub und Eisessig oder mit Zinkstaub und alkoh. Natronlauge (FERRARIO, *G.* **41** I, 8). — Nadeln (aus Methanol). F: 249—250° (bei raschem Erhitzen). Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leichter in Chloroform und Nitrobenzol. — Natriumsalz und Kaliumsalz. Blättchen (aus Wasser).

Methylester $C_{23}H_{22}O_4 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2'.2''-Dimethoxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2) und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (FERRARIO, *G.* **41** I, 9). — Krystalle (aus Methanol). F: 149—150°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig, CS_2 und Aceton, sehr leicht in Nitrobenzol.

5. ***4'.4''-Dioxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2), Phenolphthalin*** $C_{20}H_{16}O_4 = (HO\cdot C_6H_4)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 455)*. Elektromotorische Kraft der Oxydation von Phenolphthalin zu Phenolphthalein: CLARKE, MYERS, ACREE, *J. phys. Chem.* **20**, 295. Die Oxydation zu Phenolphthalein durch Wasserstoffperoxyd wird durch Licht beschleunigt (ROSSI, *C.* **1911** II, 1659).

6. ***4'.α-Dioxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2)*** $C_{20}H_{16}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. Vgl. das entsprechende Lacton (3-Phenyl-3-[4-oxy-phenyl]-phthalid, Syst. No. 2518) und dessen Derivate.

k) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_4$.

1. **4-Oxy-1-[α-oxy-benzhydryl]-naphthalin-carbonsäure-(3), 1-Oxy-4-[α-oxy-benzhydryl]-naphthoesäure-(2), Diphenyl-[4-oxy-3-carboxy-naphthyl-(1)]-carbinol** $C_{24}H_{18}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Diphenyl-[4-oxy-3-carboxy-naphthyl-(1)]-essigsäure (S. 269) durch Einw. von konz. Schwefelsäure bei 50—60° (ZALESKA-MAZURKIEWICZ, BISTRZYCKI, *B.* **45**, 1434). — Gelbliche Prismen (aus Toluol). Bräunt sich von ca. 135° ab, zersetzt sich bei ca. 196—198°. Schwer löslich in siedendem Benzol, Toluol und Chloroform, leicht in kaltem Alkohol und Äther. —

$HO\cdot C(C_6H_5)_2$; $\cdot CO_2H$; OH

Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und 95%iger Essigsäure 4-Oxy-1-benzhydryl-naphthalin-carbonsäure-(3). Liefert mit 1n-Kalilauge beim Kochen oder beim Erhitzen auf 140—145° im Rohr α-Naphthofuchson (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 303). — Ammoniumsalz. Nadeln.

2. 4-Oxy-1-[α-oxy-4.4'-dimethyl-benzhydryl]-naphthalin-carbonsäure-(3), 1-Oxy-4-[α-oxy-4.4'-dimethyl-benzhydryl]-naphthoesäure-(2), Di-p-tolyl-[4-oxy-3-carboxy-naphthyl-(1)]-carbinol $C_{25}H_{22}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Di-p-tolyl-[4-oxy-3-carboxy-naphthyl-(1)]-essigsäure (S. 270) durch Einw. von konz. Schwefelsäure bei 50—55° (ZALESKA-MAZURKIEWICZ, BISTRZYCKI, *B.* 45, 1438). — Fast farblose Nadeln mit 1 H_2O (aus wäßr. Aceton). F: 116° (Zers.) nach vorheriger Braunfärbung. Leicht löslich in kaltem Aceton und Äther, ziemlich leicht in siedendem Benzol. — Gibt beim Erhitzen mit 0,5 n-Kalilauge auf 135° bis 145° im Einschlußrohr „Dimethyl-α-naphthofuchson" (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 304).

[Formel: $HO\cdot C(C_6H_4\cdot CH_3)_2$ am Naphthalinring, $\cdot CO_2H$, OH]

l) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-32}O_4$.

2-Phenyl-4-styryl-6-[4-oxy-styryl]-cyclohexen-(6)-ol-(2)-carbonsäure-(1) $C_{29}H_{26}O_4 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot HC<{CH_2\cdot C(CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH) \atop CH_2 —— C(C_6H_5)(OH)}>C\cdot CO_2H$.

2-Phenyl-4-styryl-6-[4-methoxy-styryl]-cyclohexen-(6)-ol-(2)-carbonsäure-(1) $C_{30}H_{28}O_4 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot HC<{CH_2\cdot C(CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3) \atop CH_2 —— C(C_6H_5)(OH)}>C\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Anisaldehyd auf β-Oxy-ζ-oxo-β-phenyl-δ-styryl-heptan-α-carbonsäure (Syst. No. 1418) in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (SCHOLTZ, *Ar.* 254, 561). — Prismen (aus Alkohol). F: 187°.

3. Oxy-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_5$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_9H_{14}O_5$.

1. ***Cyclopentanol-(1)-bernsteinsäure-(1), [1-Oxy-cyclopentyl]-bernsteinsäure*** $C_9H_{14}O_5 = {H_2C\cdot CH_2 \atop H_2C\cdot CH_2}>C(OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (γ.γ-Tetramethylen-paraconsäure, Syst. No. 2619) entsteht aus Cyclopentylidenbernsteinsäure durch Schütteln mit Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) oder aus β-Brom-γ.γ-tetramethylen-paraconsäure durch Reduktion mit Natriumamalgam und Wasser (STOBBE, *J. pr.* [2] 89, 338).

α-Brom-α-[1-oxy-cyclopentyl]-bernsteinsäure $C_9H_{13}O_5Br = HO\cdot C_5H_8\cdot CBr(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (β-Brom-γ.γ-tetramethylen-paraconsäure, Syst. No. 2619) entsteht aus Cyclopentylidenbernsteinsäure durch Einw. von Brom in Gegenwart von etwas Wasser (STOBBE, *J. pr.* [2] 89, 337).

2. ***1.2-Dimethyl-cyclopentanol-(3)-dicarbonsäure-(1.3)*** $C_9H_{14}O_5 = {H_2C —— CH_2 \atop HO_2C\cdot (HO)C\cdot CH(CH_3)}>C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Lacton (Syst. No. 2619) durch Erhitzen mit der berechneten Menge Natronlauge (PORTER, NOYES, *Am. Soc.* 45, 2369). — $Ag_2C_9H_{12}O_5$.

Dimethylester $C_{11}H_{18}O_5 = HO\cdot C_5H_5(CH_3)_2(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der 1.2-Dimethyl-cyclopentanol-(3)-dicarbonsäure-(1.3) durch Einw. von Methyljodid in Äther (PORTER, NOYES, *Am. Soc.* 45, 2369). — Kp_{25}: 156—160°.

2. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{16}O_5$.

1. ***Cyclohexan-essigsäure-(1)-glykolsäure-(1)*** $C_{10}H_{16}O_5 = H_2C<{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}>C(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus ihrem Lacton [5-Oxo-3.3-penta-

methylen-tetrahydrofuran-carbonsäure-(2), Syst. No. 2619] durch Kochen mit Natronlauge (BEESLEY, INGOLD, THORPE, *Soc.* **107**, 1095). — Geht leicht in das Lacton über. — $Na_2C_{10}H_{14}O_5$. Krystalle. — $Ag_2C_{10}H_{14}O_5$. Amorpher Niederschlag.

2. ***Cyclopentanol-(1)-carbonsäure-(1)-[α-isobuttersäure]-(3), α-Oxy-camphensäure*** $C_{10}H_{16}O_5$ = $HO_2C\cdot(HO)C\cdot CH_2$ / $H_2C\cdot CH_2$ $>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-camphensäure durch Erwärmen mit Sodalösung, neben Cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1)-[α-isobuttersäure]-(3) (ASCHAN, *A.* **375**, 365, 368). — Nadeln (aus Wasser). F: 152°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Benzol und Petroläther.

3. ***Cyclopentanol-(3)-carbonsäure-(1)-[α-isobuttersäure]-(3)*** $C_{10}H_{16}O_5$ = $HO_2C\cdot HC\cdot CH_2$ / $H_2C\cdot CH_2$ $>C(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{14}H_{24}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_5H_7(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von Cyclopentanon-(3)-carbonsäure-(1)-äthylester mit α-Brom-isobuttersäureäthylester und Zink in Benzol und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit kalter verdünnter Schwefelsäure (LIPP, *B.* **47**, 873). — Wurde nicht rein erhalten. Kp_{8-9}: 164—170°. — Beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat auf 170—180° erhält man den Monoäthylester und den Diäthylester der Cyclopenten-(2 oder 3)-carbonsäure-(1)-[α-isobuttersäure]-(3).

4. ***1.2.2-Trimethyl-cyclopentanol-(3)-dicarbonsäure-(1.3), 3-Oxy-camphersäure*** $C_{10}H_{16}O_5$ = $H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H)$ / $H_2C\cdot C(OH)(CO_2H)$ $>C(CH_3)_2$.

3-Oxy-camphersäure-α-amid $C_{10}H_{17}O_4N$ = $H_2C—C(CH_3)(CO_2H)$ / $H_2C\cdot C(OH)(CO\cdot NH_2)$ $>C(CH_3)_2$ *(S. 461).* Liefert bei der Oxydation mit Brom und Natronlauge rechtsdrehende Camphononsäure (BREDT, *J. pr.* [2] **84**, 790).

5. ***1.2.2-Trimethyl-cyclopentanol-(4)-dicarbonsäure-(1.3), 4-Oxy-iso-camphersäure*** $C_{10}H_{16}O_5$ = $HO_2C\cdot HC\cdot C(CH_3)_2$ / $HO\cdot HC——CH_2$ $>C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen des neutralen Natriumsalzes der 4-Brom-l-isocamphersäure (Ergw. Bd. IX, S. 334) in wäßr. Lösung, neben Camphonensäure (BREDT, *A.* **395**, 60; *J. pr.* [2] **87**, 9). — Prismen (aus Essigester). F: 194°. Schwer löslich in Äther, leicht in Wasser. — Liefert bei der Destillation Dehydro-d-camphersäure, das Anhydrid der Isodehydrocamphersäure und Camphonensäure. Beim Erhitzen mit Acetanhydrid im Rohr auf 100° und Destillieren des Reaktionsprodukts erhält man das Anhydrid der Isodehydrocamphersäure.

6. ***1.1.4-Trimethyl-cyclopentanol-(2)-dicarbonsäure-(2.4), α-Oxy-dl-isofenchocamphersäure*** $C_{10}H_{16}O_5$ = $HO_2C\cdot(HO)C\cdot CH_2$ / $(CH_3)_2C\cdot CH_2$ $>C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-dl-cis-isofenchocamphersäure (Ergw. Bd. IX, S. 337) und α-Brom-dl-trans-isofenchocamphersäure (Ergw. Bd. IX, S. 339) durch Erwärmen mit Sodalösung oder Barytwasser (ASCHAN, *A.* **387**, 63, 68). — Körnige Krystalle oder Blätter. F: 185—186° (unter Wasserabspaltung). — Geht bei längerem Erhitzen auf 180—190° oder beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure in das Lacton (Isofenchocamphansäure, Syst. No. 2619) über (A., *A.* **387**, 69). Liefert beim Erhitzen mit Bleidioxyd und Essigsäure Isofenchocamphononsäure (Syst. No. 1284) (A., *A.* **387**, 79). Bei der Kalischmelze erhält man Ameisensäure, α.α.α'α'-Tetramethyl-glutarsäure und eine Oxocarbonsäure, deren Semicarbazon bei 218—220° schmilzt (A., *A.* **387**, 20, 81). — $BaC_{10}H_{14}O_5 + 2H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

3. Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_{18}O_5$.

1. ***1-Methyl-cyclohexanol-(3)-bernsteinsäure-(3), [1-Oxy-3-methyl-cyclohexyl]-bernsteinsäure*** $C_{11}H_{18}O_5$ = $H_2C<\frac{CH_2——CH_2}{CH(CH_3)\cdot CH_2}>C(OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Zwei stereoisomere Lactone der [1-Oxy-3-methyl-cyclohexyl]-bernsteinsäure (γ.γ-[β-Methyl-pentamethylen]-paraconsäuren, Syst. No. 2619) vom Schmelzpunkt 265° bezw. 228° entstehen aus [3-Methyl-cyclohexyliden]-bernsteinsäure bei der Einw. von konz. Brom-

wasserstoffsäure in der Kälte oder von 50%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad; ein drittes Lacton vom Schmelzpunkt 128° erhält man aus γ.γ-[β-Methyl-pentamethylen]-aconsäure (Syst. No. 2619) durch Reduktion mit Natriumamalgam in CO_2-Atmosphäre (STOBBE, *J. pr.* [2] **89**, 354, 357).

α-Brom-α-[1-oxy-3-methyl-cyclohexyl]-bernsteinsäure $C_{11}H_{17}O_5Br = H_2C<\begin{matrix}CH_2 — CH_2\\CH(CH_3)\cdot CH_2\end{matrix}>C(OH)\cdot CBr(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (β-Brom-γ.γ-[β-methyl-pentamethylen]-paraconsäure, Syst. No. 2619) entsteht aus [3-Methyl-cyclohexyliden]-bernsteinsäure durch Einw. von Brom in Gegenwart von etwas Wasser (STOBBE, *J. pr.* [2] **89**, 350).

2. ***1-Methyl-cyclopentanol-(3)-carbonsäure-(1)-[α-isobuttersäure]-(3), Oxyhomofenchonsäure*** $C_{11}H_{18}O_5 = \begin{matrix}HO_2C\cdot(CH_3)C\cdot CH_2\\H_2C\cdot CH_2\end{matrix}>C(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{15}H_{26}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot(CH_3)C_5H_6(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man kocht 1-Methyl-cyclopentanon-(3)-carbonsäure-(1)-äthylester mit α-Brom-isobuttersäureäthylester und Zinkspänen in Benzol und zersetzt das Reaktionsprodukt mit verd. Schwefelsäure (RUZICKA, *B.* **50**, 1369). — Wurde nicht rein erhalten. Kp_{12}: 171—173°. — Liefert bei der Einw. von Phosphortribromid in Chloroform „Dehydrohomofenchonsäurediäthylester" (Ergw. Bd. IX, S. 348).

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_5$.

1. Cyclopentanol-(1)-fumarsäure-(1), [1-Oxy-cyclopentyl]-fumarsäure

$C_9H_{12}O_5 = \begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\\H_2C\cdot CH_2\end{matrix}>C(OH)\cdot C(CO_2H):CH\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (γ.γ-Tetramethylen-aconsäure, Syst. No. 2619) entsteht aus β-Brom-γ.γ-tetramethylen-paraconsäure (Syst. No. 2619) durch längeres Kochen mit Wasser (STOBBE, *J. pr.* [2] **89**, 338).

2. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{14}O_5$.

1. ***1.2-Dimethyl-cyclohexen-(3)-ol-(6)-dicarbonsäure-(1.2), Hydratocantharsäure*** $C_{10}H_{14}O_5 = HC<\begin{matrix}CH\cdot C(CH_3)(CO_2H)\\CH_2 — CH(OH)\end{matrix}>C(CH_3)\cdot CO_2H$.

6-Acetoxy-1.2-dimethyl-cyclohexen-(3)-dicarbonsäure-(1.2) $C_{12}H_{16}O_6 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_5(CH_3)_2(CO_2H)_2$. Rechtsdrehende Form. Zur Konstitution vgl. GADAMER, *Ar.* **255**, 282. — *B.* Aus dem linksdrehenden Anhydrid der 6-Acetoxy-1.2-dimethyl-cyclohexen-(3)-dicarbonsäure-(1.2) (Syst. No. 2530) durch Einw. von Wasser (DANCKWORTT, *Ar.* **252**, 680). — Krystalle (aus Äther). F: ca. 160° (unter Wasserabspaltung). $[\alpha]_D$: + 48,7° (in Alkohol; c = 1,7).

2. ***1.1-Pentamethylen-cyclopropanol-(2)-dicarbonsäure-(2.3), [Cyclopropanol-(2)-dicarbonsäure-(2.3)]-cyclohexan-spiran-(1.1')*** $C_{10}H_{14}O_5 = H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}C(OH)\cdot CO_2H\\CH\cdot CO_2H\end{matrix}$. Bei 217° schmelzende Form[1]). *B.* Aus den beiden stereoisomeren 4-Brom-5-oxo-3.3-pentamethylen-tetrahydrofuran-carbonsäure-(2)-äthylestern $H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot O\\CHBr — CO\end{matrix}$ (Syst. No. 2619) durch Kochen mit 64%iger Kalilauge (BEESLEY, INGOLD, THORPE, *Soc.* **107**, 1103). — Tafeln (aus Wasser). F: 217°. — Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 240° erhält man 4-Oxy-5-oxo-2.2-pentamethylen-tetrahydrofuran-carbonsäure-(3) und 4-Oxy-5-oxo-3.3-pentamethylen-tetrahydrofuran-carbonsäure-(2) (F: 168°). Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 95—100° 1.1-Pentamethylen-cyclopropanon-(2) und eine bei 105° schmelzende Verbindung. — $Ag_2C_{10}H_{12}O_5$. Weißes Krystallpulver.

3. 1-Methyl-cyclohexanol-(3)-fumarsäure-(3), [1-Oxy-3-methyl-cyclohexyl]-fumarsäure

$C_{11}H_{16}O_5 = H_2C<\begin{matrix}CH_2 — CH_2\\CH(CH_3)\cdot CH_2\end{matrix}>C(OH)\cdot C(CO_2H):CH\cdot CO_2H$. *B.*

---

[1]) Über eine zweite, bei 163° schmelzende Form vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] LANFEAR, THORPE, *Soc.* **123**, 2868.

Das Lacton ($\gamma.\gamma$-[β-Methyl-pentamethylen]-aconsäure, Syst. No. 2619) entsteht aus β-Brom-$\gamma.\gamma$-(β-methyl-pentamethylen)-paraconsäure (Syst. No. 2619) durch Einw. von Wasser (STOBBE, *J. pr.* [2] **89**, 351).

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_5$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_7H_6O_5$.

1. ***2.3.4-Trioxy-benzol-carbonsäure-(1), 2.3.4-Trioxy-benzoesäure, Pyrogallol-carbonsäure-(4), Pyrogallolcarbonsäure*** $C_7H_6O_5$, s. nebenstehende Formel *(S. 464)*. *B.* Aus Pyrogallol beim Erhitzen mit 2 Tln. $KHCO_3$ im CO_2-Strom auf 115° oder beim Kochen mit 2 Tln. $KHCO_3$ und Diphenylamin (v. HEMMELMAYR, *M.* **38**, 81, 88). Aus ω-Chlor-2.3.4-triacetoxy-acetophenon durch Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton und Behandlung des Reaktionsproduktes mit alkoh. Salzsäure (MANNICH, HAHN, *B.* **44**, 1550). — {Spaltet beim Erhitzen mit Wasser ...(CAZENEUVE, *Bl.* [3] **15**, 73, 77}; vgl. v. HEMMELMAYR, *M.* **32**, 780; **34**, 371). Das Kaliumsalz spaltet beim Erhitzen auf 205—300° Kohlendioxyd ab (MRAZEK, *M.* **38**, 218). Bei der Einw. von 1 Mol Brom in Eisessig erhält man 6(?)-Brom-pyrogallolcarbonsäure-(4) (v. H., *M.* **32**, 781). Pyrogallolcarbonsäure liefert beim Erhitzen mit Kaliumbicarbonat und Glycerin in CO_2-Atmosphäre auf 170—180° Pyrogallol-dicarbonsäure-(4.6) (FEIST, SANDSTEDE, *Ar.* **256**, 29).

CO_2H
·OH
·OH
OH

2.3.4-Trimethoxy-benzoesäure $C_{10}H_{12}O_5 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO_2H$ *(S. 465)*. *B.* Zur Bildung aus 2-Oxy-3.4-dimethoxy-benzoesäure, Dimethylsulfat und Natronlauge vgl. MAUTHNER, *J. pr.* [2] **89**, 303. — Bei der Einw. von kalter konzentrierter Salpetersäure erhält man 6-Nitro-2.3.4-trimethoxy-benzoesäure; mit heißer konzentrierter Salpetersäure entsteht außerdem noch 4.5-Dinitro-pyrogallol-trimethyläther (HARDING, *Soc.* **99**, 1597).

2.3.4-Tris-[carbomethoxy-oxy]-benzoesäure, Tricarbomethoxy-pyrogallolcarbonsäure $C_{13}H_{12}O_{11} = (CH_3 \cdot O_2C \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Pyrogallolcarbonsäure durch mehrmalige Einw. von Chlorameisensäuremethylester und Natronlauge in Wasserstoff-Atmosphäre unter Kühlung (E. FISCHER, RAPAPORT, *B.* **46**, 2390). — Blättchen (aus Benzol). F: ca. 122—124° (korr.) (Zers.) bei raschem Erhitzen. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, warmem Chloroform und siedendem Wasser, löslich in Äther.

2.3.4-Tris-[carbomethoxy-oxy]-benzoesäuremethylester, Tricarbomethoxy-pyrogallolcarbonsäuremethylester $C_{14}H_{14}O_{11} = (CH_3 \cdot O_2C \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.4-Trioxy-benzoesäuremethylester durch Einw. von Chlorameisensäuremethylester und Natronlauge in Wasserstoff-Atmosphäre unter Kühlung (E. FISCHER, RAPAPORT, *B.* **46**, 2393). Aus 2.3.4-Tris-[carbomethoxy-oxy]-benzoylchlorid durch Erwärmen mit Methanol (F., R.). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 82—84° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol und siedendem Wasser, schwer in Äther, sehr wenig löslich in Petroläther.

2.3.4-Tris-[carbomethoxy-oxy]-benzoesäureäthylester, Tricarbomethoxy-pyrogallolcarbonsäureäthylester $C_{15}H_{16}O_{11} = (CH_3 \cdot O_2C \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.3.4-Tris-[carbomethoxy-oxy]-benzoylchlorid und Alkohol (E. FISCHER, RAPAPORT, *B.* **46**, 2393). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 91—94° (korr.).

2.3.4-Trimethoxy-benzoesäure-[3-carboxy-phenylester] $C_{17}H_{16}O_7 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.3.4-Trimethoxy-benzoylchlorid, 3-Oxy-benzoesäure und Natronlauge in wäßr. Aceton (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **89**, 306). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 145° bis 146°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Petroläther.

2.3.4-Trimethoxy-benzoesäure-[3-carbomethoxy-phenylester] $C_{18}H_{18}O_7 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.4-Trimethoxy-benzoylchlorid, 3-Oxy-benzoesäuremethylester und Natronlauge in wäßr. Aceton (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **89**, 307). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 80—81°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr wenig in kaltem, löslich in heißem Petroläther.

2.3.4-Trioxy-benzoesäure-[4-carboxy-phenylester] $C_{14}H_{10}O_7 = (HO)_3C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.3.4-Tris-[carbomethoxy-oxy]-benzoesäure-[4-carboxy-phenylester] durch Einw. von verd. Ammoniak (E. FISCHER, RAPAPORT, *B.* **46**, 2396). — Nadeln (aus Eisessig oder Wasser). F: ca. 235—238° (Zers.). Löslich in Aceton und Eisessig in der Wärme, sonst schwer löslich. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung.

2.3.4-Trimethoxy-benzoesäure-[4-carboxy-phenylester] $C_{17}H_{16}O_7 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.3.4-Trimethoxy-benzoylchlorid, 4-Oxy-benzoesäure und Natronlauge in wäßr. Aceton (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **89**, 305). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 181° bis 182°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Petroläther.

2.3.4-Trimethoxy-benzoesäure-[4-carbomethoxy-phenylester] $C_{18}H_{18}O_7 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.4-Trimethoxy-benzoylchlorid, 4-Oxy-benzoesäuremethylester und Natronlauge in wäßr. Aceton (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **89**, 305). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 129—130°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Petroläther.

2.3.4-Tris-[carbomethoxy-oxy]-benzoesäure-[4-carboxy-phenylester], Tricarbomethoxy-pyrogallolcarbonsäure-[4-carboxy-phenylester] $C_{20}H_{16}O_{13} = (CH_3 \cdot O_2C \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.3.4-Tris-[carbomethoxy-oxy]-benzoylchlorid, 4-Oxybenzoesäure und Natronlauge in wäßr. Aceton (E. FISCHER, RAPAPORT, *B.* **46**, 2395). — Blättchen (aus wäßr. Aceton). F: ca. 198—199° (korr.; Zers.). Ziemlich leicht löslich in Aceton, löslich in Essigester und Alkohol, schwer löslich in Äther. — Bei der Einw. von verd. Ammoniak erhält man 2.3.4-Trioxy-benzoesäure-[4-carboxy-phenylester].

2.3.4-Trimethoxy-benzoesäure-[3-carboxy-naphthyl-(2)-ester] $C_{21}H_{18}O_7 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.3.4-Trimethoxy-benzoylchlorid und 3-Oxy-naphthoesäure-(2) bei Gegenwart von Dimethylanilin in Benzol (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **89**, 308). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 167—168°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Petroläther.

2.3.4-Trimethoxy-benzoesäure-[2-methoxy-4-carboxy-phenylester] $C_{18}H_{18}O_8 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.3.4-Trimethoxy-benzoylchlorid, Vanillinsäure und Natronlauge in wäßr. Aceton (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **89**, 307). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 188—189°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Petroläther.

2.3.4-Trimethoxy-benzoesäure-[2-methoxy-4-carbomethoxy-phenylester] $C_{19}H_{20}O_8 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.4-Trimethoxy-benzoylchlorid, Vanillinsäuremethylester und Natronlauge in wäßr. Aceton (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **89**, 308). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 97—98°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und heißem Ligroin, sehr wenig in Petroläther.

2.3.4-Tris-[carbomethoxy-oxy]-benzoylchlorid, Tricarbomethoxy-pyrogallolcarbonsäurechlorid $C_{13}H_{11}O_{10}Cl = (CH_3 \cdot O_2C \cdot O)_3C_6H_2 \cdot COCl$. *B.* Aus 2.3.4-Tris-[carbomethoxy-oxy]-benzoesäure und Phosphorpentachlorid in Chloroform (E. FISCHER, RAPAPORT, *B.* **46**, 2392). — Nadeln (aus Äther). F: 67—68° (korr.). Leicht löslich in Äther, Benzol und Aceton, schwer löslich in Petroläther.

5(?)-Brom-2.3.4-trioxy-benzoesäure, 6(?)-Brom-pyrogallol-carbonsäure-(4) $C_7H_5O_5Br = (HO)_3C_6HBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus Pyrogallolcarbonsäure und 1 Mol Brom in Eisessig (v. HEMMELMAYR, *M.* **32**, 781). — Fast farblose Nadeln mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich nach vorherigem Sintern bei 230°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und heißem Wasser, schwer in Benzol und Eisessig. — CO_2-Abspaltung in siedender wäßriger Lösung: v. H., *M.* **32**, 783; **34**, 377. Beim Erwärmen mit verd. Natronlauge auf dem Wasserbad wird Brom abgespalten. Durch Einw. von Brom in Eisessig erhält man 4.6(?)-Dibrom-pyrogallol(?) und Tribrompyrogallol. — Löst sich in Kalilauge mit brauner, in Barytwasser mit blauer Farbe. Die alkoh. Lösung gibt auf Zusatz von Natriumäthylat eine blaue Fällung. — $Ba(C_7H_4O_5Br)_2 + 6H_2O$. Blättchen.

5(?)-Brom-2.3.4-trioxy-benzoesäuremethylester, 6(?)-Brom-pyrogallol-carbonsäure-(4)-methylester $C_8H_7O_5Br = (HO)_3C_6HBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 5(?)-Brom-2.3.4-trioxy-benzoesäure durch Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure (v. HEMMELMAYR, *M.* **32**, 782). — Nadeln mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). F: 135°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig in Wasser. — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung.

6-Nitro-2.3.4-trimethoxy-benzoesäure $C_{10}H_{11}O_7N = (CH_3 \cdot O)_3C_6H(NO_2) \cdot CO_2H$ (*S. 467*). *B.* Aus 2.3.4-Trimethoxy-benzoesäure bei Einw. von konz. Salpetersäure (HARDING, *Soc.* **99**, 1597).

2. ***2.4.5-Trioxy-benzol-carbonsäure-(1), 2.4.5-Trioxy-benzoesäure, Oxyhydrochinon-carbonsäure-(5)*** $C_7H_6O_5$, s. nebenstehende Formel (*S. 468*). *B.* Durch kurzes Kochen von Oxyhydrochinon mit Kaliumbicarbonat-Lösung (v. HEMMELMAYR, *M.* **32**, 786). — Zum Schmelzpunkt vgl. v. H. — Spaltet beim Kochen mit Wasser CO_2 ab (v. H., *M.* **32**, 787; **34**, 372). Wird durch Salpetersäure zu Oxalsäure verbrannt (v. H.). Liefert bei der Einw. von 1 Mol Brom in Eisessig 3(oder 6)-Brom-2.4.5-trioxy-benzoesäure (v. H.). Wird durch Methanol und Chlorwasserstoff oder siedende

CO_2H / ·OH / HO· / OH (Strukturformel)

methylalkoholische Schwefelsäure kaum verestert (v. H.). Bei der Einw. von Dimethylsulfat in wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad erhält man Asaronsäure, Oxyhydrochinontrimethyläther, 2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethoxy-diphenyl und geringe Mengen 2-Oxy-4.5-dimethoxy-benzoesäure (BARGELLINI, MARTEGIANI, *G.* **42** II, 353; v. HEMMELMAYR, *M.* **35**, 6; vgl. HEAD, ROBERTSON, *Soc.* **1931**, 2432); die letztgenannte Verbindung entsteht als Hauptprodukt bei der Einw. von Dimethylsulfat und 20%iger wäßriger Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur (v. H.). Durch Erhitzen mit Methyljodid und Natriummethylat in Methanol im Rohr auf 130° entsteht 2-Oxy-4.5-dimethoxy-benzoesäuremethylester (v. H.). — Die Lösung in wäßr. Ammoniak ist grün und wird beim Aufbewahren rot (v. H.). Mit überschüssigem Barytwasser erhält man einen blauen Niederschlag (v. H.). — $Ba(C_7H_5O_5)_2 + H_2O$. Bräunliche Krystalle (v. H., *M.* **32**, 786).

2-Oxy-4.5-dimethoxy-benzoesäure $C_9H_{10}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(OH) \cdot CO_2H$ [1]. *B.* Aus 2.4.5-Trioxy-benzoesäure und Dimethylsulfat in 20%iger Kalilauge (v. HEMMELMAYR, *M.* **35**, 6; vgl. BARGELLINI, MARTEGIANI, *G.* **42** II, 353). — Bräunliche Nadeln (aus Wasser). F: 202° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser. — Die Lösung gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung.

2.4.5-Trimethoxy-benzoesäure, Asaronsäure $C_{10}H_{12}O_5 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO_2H$ *(S. 468)*. *B.* Aus 2.4.5-Trimethoxy-toluol durch Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung (LUFF, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **97**, 1138). Durch Oxydation von 2.4.5-Trimethoxy-acetophenon mit Permanganat-Lösung (BARGELLINI, AVRUTIN, *G.* **40** II, 345). Aus 2.4.5-Trioxy-benzoesäure durch Einw. von Dimethylsulfat in wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (B., MARTEGIANI, *G.* **42** II, 353). — Liefert mit Brom in Eisessig unter Kühlung 5-Brom-oxyhydrochinon-trimethyläther (FABINYI, SZÉKI, *B.* **43**, 2681). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine farblose Lösung, die beim Erhitzen zuerst rot und dann grün wird (B., M.).

2-Oxy-4.5-dimethoxy-benzoesäuremethylester $C_{10}H_{12}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.5-Trioxy-benzoesäure oder 2-Oxy-4.5-dimethoxy-benzoesäure durch Erhitzen mit Methyljodid und Natriummethylat in Methanol im Rohr auf 130° (v. HEMMELMAYR, *M.* **35**, 7). — Nadeln (aus Wasser). F: 95°. Schwer löslich in kaltem Wasser. Die Lösung gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung.

3(oder 6)-Brom-2.4.5-trioxy-benzoesäure $C_7H_5O_5Br = (HO)_3C_6HBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.4.5-Trioxy-benzoesäure und Brom in Eisessig (v. HEMMELMAYR, *M.* **32**, 787). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 199° (Zers.) nach vorherigem Sintern. — Wird durch siedendes Wasser unter Abspaltung von Kohlendioxyd zersetzt (v. H., *M.* **32**, 789; **34**, 377). Wird durch Salpetersäure zu Oxalsäure verbrannt. Liefert bei der Einw. von Brom in Eisessig eine Verbindung $C_6H_4O_3Br_2$(?). Wird durch siedende methylalkoholische Schwefelsäure nicht verestert. — Löslich in Kalilauge mit braunroter Farbe. Gibt mit Barytwasser einen blauen Niederschlag. — $Ba(C_7H_4O_5Br)_2 + 8H_2O$. Krystalle.

3. ***2.4.6-Trioxy-benzol-carbonsäure-(1), 2.4.6-Trioxy-benzoesäure, Phloroglucincarbonsäure*** $C_7H_6O_5$, s. nebenstehende Formel *(S. 468)*. *B.* Kinetik der Bildung aus Phloroglucin und $KHCO_3$ in wäßr. Lösung bei 50°: PIAZZA, *Ph. Ch.* **93**, 183. — Geschwindigkeit der Zersetzung von Phloroglucincarbonsäure durch siedendes Wasser: v. HEMMELMAYR, *M.* **32**, 779; **34**, 372. Phloroglucincarbonsäure gibt mit Brom in Eisessig Phloroglucin und Dibromphloroglucin; in Äther entsteht außerdem noch Tribromphloroglucin (v. H., *M.* **32**, 777). Das Silbersalz gibt mit Äthyljodid 2.4.6-Trioxy-benzoesäureäthylester und geringe Mengen freie Phloroglucincarbonsäure (HERZIG, ERTHAL, *M.* **32**, 501). Durch Einw. von Benzoylchlorid in alkal. Lösung entsteht 2.4(oder 2.6)-Dioxy-6(oder 4)-benzoyloxy-benzoesäure (E. FISCHER, *A.* **371**, 307). Bei der Einw. von 1 Mol Chlorameisensäuremethylester und 2 Mol Natronlauge auf 1 Mol Phloroglucincarbonsäure in der Kälte erhält man 2.4(oder 2.6)-Dioxy-6(oder 4)-[carbomethoxy-oxy]-benzoesäure und geringe Mengen Phloroglucin-O.O.O-tricarbonsäuretrimethylester (E. FISCHER, *A.* **371**, 306); bei der Einw. von überschüssigem Chlorameisensäuremethylester in Benzol bei Gegenwart von Dimethylanilin bilden sich 2.4.6-Tris-[carbomethoxy-oxy]-benzoesäure und Methylkohlensäure-[2.4.6-tris-(carbomethoxy-oxy)-benzoesäure]-anhydrid (F., RAPAPORT, *B.* **46**, 2400; F., STRAUSS, *B.* **47**, 318).

CO_2H
HO· ⬡ ·OH
OH

[1] Zur Konst. vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] HEAD, ROBERTSON, *Soc.* **1931**, 2432.

2-Oxy-4.6-dimethoxy-benzoesäure, 4.6-Dimethoxy-salicylsäure $C_9H_{10}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(OH)\cdot CO_2H$ *(S. 469)*. Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine tief violette Färbung (E. Fischer, Pfeffer, *A.* **389**, 210).

4-Oxy-2.6-dimethoxy-benzoesäure $C_9H_{10}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.6-Dimethoxy-4-[carbomethoxy-oxy]-benzoesäure durch Einw. von kalter verdünnter Alkalilauge (E. Fischer, Pfeffer, *A.* **389**, 211). Aus 4-Oxy-2.6-dimethoxy-benzoesäure-methylester durch Verseifung mit konz. Schwefelsäure bei 25° (F., Pf., *A.* **389**, 209). — Plättchen. Sintert von 165° ab, zersetzt sich bei ca. 175° (korr.). Leicht löslich in Pyridin, sonst schwer löslich. Wird durch siedendes Wasser unter CO_2-Abspaltung zersetzt. — Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung keine Färbung.

2.4(oder 2.6)-Dioxy-6(oder 4)-benzoyloxy-benzoesäure $C_{14}H_{10}O_6 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Phloroglucincarbonsäure durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge in der Kälte (E. Fischer, *A.* **371**, 307). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: ca. 195° (korr.) (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, ziemlich leicht in Äther, schwer in Chloroform und Benzol, unlöslich in Petroläther. Löslich in 170 Tln. siedendem Wasser. — Gibt beim Erhitzen auf 200° Phloroglucin-monobenzoat. Reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung in der Wärme. — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tiefblauviolette Färbung. — $AgC_{14}H_9O_6$. Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser.

2.4(oder 2.6)-Dioxy-6(oder 4)-[carbomethoxy-oxy]-benzoesäure $C_9H_8O_7 = CH_3\cdot O_2C\cdot O\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1 Mol Phloroglucincarbonsäure, 1 Mol Chlorameisensäure-methylester und 2 Mol Natronlauge in der Kälte (E. Fischer, *A.* **371**, 306). — Nadeln (aus Wasser). F: 162° (korr.) (Zers.) nach vorhergehendem Sintern. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, löslich in Äther, schwer löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Petroläther. — Beständiger als Phloroglucincarbonsäure. — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tiefviolette Färbung.

2.6-Dimethoxy-4-[carbomethoxy-oxy]-benzoesäure $C_{11}H_{12}O_7 = CH_3\cdot O_2C\cdot O\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.6-Dimethoxy-4-[carbomethoxy-oxy]-benzoesäuremethylester durch Verseifen mit konz. Schwefelsäure (E. Fischer, Pfeffer, *A.* **389**, 210). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). Sintert von ca. 150° ab, F: ca. 160° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und Chloroform, ziemlich schwer in Benzol und Äther, sehr wenig in Ligroin und kaltem Wasser. — Wird durch siedendes Wasser unter CO_2-Abspaltung zersetzt.

2.4.6-Tris-[carbomethoxy-oxy]-benzoesäure $C_{13}H_{12}O_{11} = (CH_3\cdot O_2C\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt Phloroglucincarbonsäure oder 2.6-Dioxy-4-[carbomethoxy-oxy]-benzoesäure mit überschüssigem Chlorameisensäuremethylester und Dimethylanilin in Benzol in der Kälte und zersetzt das entstandene Methylkohlensäure-[2 4.6-tris-(carbomethoxy-oxy)-benzoesäure]-anhydrid durch Einw. von wäßr.-acetonischer Kaliumbicarbonat-Lösung (E. Fischer, Rapaport, *B.* **46**, 2400; F., Strauss, *B.* **47**, 318). — Mikrokrystallinische Masse (aus Essigester + Petroläther). F: ca. 123° (korr.) (Zers.). Leicht löslich in Essigester und Aceton, löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer löslich in Äther, sehr wenig in kaltem Wasser.

2.4(oder 2.6)-Dioxy-6(oder 4)-[4-oxy-benzoyloxy]-benzoesäure $C_{14}H_{10}O_7 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot CO_2H$. *B.* Man schüttelt Phloroglucincarbonsäure mit 4-[Carbomethoxy-oxy]-benzoylchlorid und wäßrig-acetonischer Alkalilauge in der Kälte und behandelt die nicht näher beschriebene 2.4(oder 2.6)-Dioxy-6(oder 4)-[4-(carbomethoxy-oxy)-benzoyl-oxy]-benzoesäure in Aceton mit Natronlauge bei 14° (Sonn, *B.* **46**, 4056). — Nadeln (aus Wasser). F: ca. 215° (unkorr.) (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Petroläther. — Liefert beim Erhitzen unter vermindertem Druck oberhalb des Schmelzpunkts Phloroglucin-mono-[4-oxy-benzoat]. — Gibt mit Eisenchlorid in wäßriger oder alkoholischer Lösung eine rotviolette Färbung.

2.4(oder 2.6)-Dioxy-6(oder 4)-[4-oxy-cinnamoyloxy]-benzoesäure $C_{16}H_{12}O_7 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot CO_2H$. *B.* Man schüttelt Phloroglucincarbonsäure mit Carbomethoxy-p-cumarsäurechlorid und wäßrig-acetonischer Natronlauge und behandelt die nicht näher beschriebene 2.4(oder 2.6)-Dioxy-6(oder 4)-[4-(carbomethoxy-oxy)-cinnamoyl-oxy]-benzoesäure mit wäßrig-acetonischer Alkalilauge bei Zimmertemperatur (Sonn, *B.* **46**, 4054). — Krystalle mit 1,5 H_2O (aus Wasser), Nadeln (aus Aceton). F: ca. 194° (unkorr.) (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und heißem Essigester, ziemlich leicht in heißem Äther, fast unlöslich in Petroläther, Benzol und Chloroform. — Liefert beim Erhitzen unter vermindertem Druck auf ca. 210° p-Cumarsäure-[3.5-dioxy-phenylester]. — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine intensive violette Färbung.

2-Oxy-4.6-dimethoxy-benzoesäuremethylester, 4.6-Dimethoxy-salicylsäuremethylester $C_{10}H_{12}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 470)*. Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine tiefviolette Färbung (E. FISCHER, PFEFFER, *A.* **389**, 209).

4-Oxy-2.6-dimethoxy-benzoesäuremethylester $C_{10}H_{12}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.6-Dimethoxy-4-[carbomethoxy-oxy]-benzoesäuremethylester durch Einw. von wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge (E. FISCHER, PFEFFER, *A.* **389**, 208). — Krystalle (aus verd. Methanol). Sintert von ca. 180° ab, F: ca. 189° (korr.). Leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in Alkohol und warmem Wasser, schwer in Äther, Chloroform und Benzol. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung keine Färbung.

2.6-Dimethoxy-4-[carbomethoxy-oxy]-benzoesäuremethylester $C_{12}H_{14}O_7 = CH_3 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.6-Dioxy-4-[carbomethoxy-oxy]-benzoesäure und Diazomethan in Äther (E. FISCHER, PFEFFER, *A.* **389**, 207). — Krystalle (aus Äther). F: 105—106° (korr.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, ziemlich leicht in heißem Alkohol und siedendem Wasser, schwer in Äther.

2.4.6-Trioxy-benzoesäureäthylester, Phloroglucincarbonsäureäthylester $C_9H_{10}O_5 = (HO)_3C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Phloroglucincarbonsäure durch Einw. von Äthyljodid (HERZIG, ERTHAL, *M.* **32**, 501). Aus 2.4.6-Trioxy-3-acetyl-benzoesäureäthylester durch Einw. von 25%iger Kalilauge bei Zimmertemperatur (SONN, *B.* **52**, 258). — Prismen oder Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 123° (H., E.), 129° (unkorr.) (S.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, Äther und heißem Benzol, schwer in Ligroin. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

Methylkohlensäure-[2.4.6-tris-(carbomethoxy-oxy)-benzoesäure]-anhydrid $C_{15}H_{14}O_{13} = (CH_3 \cdot O_2C \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Phloroglucincarbonsäure oder 2.6-Dioxy-4-[carbomethoxy-oxy]-benzoesäure durch Einw. von überschüssigem Chlorameisensäuremethylester und Dimethylanilin in Benzol bei 0° (E. FISCHER, STRAUSS, *B.* **47**, 319). — Plättchen (aus Essigester + Petroläther). F: 81—82°. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, weniger in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser. — Geht bei der Einw. von Kaliumbicarbonat in wäßr. Aceton in 2.4.6-Tris-[carbomethoxy-oxy]-benzoesäure über.

2.4.6-Tris-[carbomethoxy-oxy]-benzoylchlorid $C_{13}H_{11}O_{10}Cl = (CH_3 \cdot O_2C \cdot O)_3C_6H_2 \cdot COCl$. *B.* Aus 2.4.6-Tris-[carbomethoxy-oxy]-benzoesäure und Phosphorpentachlorid in Chloroform (E. FISCHER, STRAUSS, *B.* **47**, 320). — Blättchen (aus Tetrachlorkohlenstoff + Petroläther). F: 53—55°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton.

4. ***3.4.5-Trioxy-benzol-carbonsäure-(1), 3.4.5-Trioxy-benzoesäure, Gallussäure*** $C_7H_6O_5 = (HO)_3C_6H_2 \cdot CO_2H$ *(S. 470)*. Stellungsbezeichnung in den von „Gallussäure" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. — *V.* Im wäßr. Auszug aus der Weidenrinde (POWARNIN, KRASSIN, POWARNIN, Ж. **45**, 1801; *C.* **1914** I, 1510). In Euphorbia pilulifera (POWER, BROWNING, *C.* **1913** I, 1824). In Macrosiphonia Velame Müll. Arg. (PECKOLT, *C.* **1910** I, 1153). In Cuscuta trochostyla Engelm. (PECKOLT, *C.* **1911** I, 240). In der Wurzelrinde von Jacaranda racemosa Cham. und in der Pulpa von Crescentia Cujete L. (PECKOLT, *C.* **1912** I, 833). Neben Tannin in chinesischen Galläpfeln (von Rhus semialata) (?) (FEIST, HAUN, *Ch. Z.* **36**, 1202; *Ar.* **251**, 496). Gallussäure-Gehalt verschiedener Tannine: E. FISCHER, FREUDENBERG, *B.* **45**, 925; **47**, 2495; FI., BERGMANN, *B.* **51**, 1772; FR., *B.* **52**, 183. — *B.* Aus 3.5-Dibrom-4-oxy-benzoesäure durch Erhitzen mit Bariumhydroxyd und Wasser im Kupferkessel auf 175° (BAYER & Co., D. R. P. 249939; *C.* **1912** II, 655; *Frdl.* **10**, 1330) oder mit Ätzkali und Wasser in Gegenwart von Kupfersulfat auf 150° (BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 269544; *C.* **1914** I, 591; *Frdl.* **11**, 190; vgl. COMANDUCCI, MARCELLO, *G.* **33** I, 72). — Bei der technischen *Darst.* werden Galläpfel-Auszüge mit überschüssigem Kalk unter Druck erhitzt (Nitritfabrik A. G., D. R. P. 319081; *C.* **1920** IV, 15; vgl. G. COHN in F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. V [Berlin-Wien 1930], S. 469).

CO_2H (1); 6, 2; HO·(5), (3)·OH; (4) OH

Physikalische Eigenschaften. Brechungsindices der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 411. F: 253° (Zers.) (TUTIN, CLEWER, *Soc.* **99**, 956). Löst sich bei 20° in ca. 80 Tln. Wasser (E. FISCHER, FREUDENBERG, *B.* **45**, 2717). 100 g 95%ige Ameisensäure lösen bei 19° 0,56 g Gallussäure (ASCHAN, *Ch. Z.* **37**, 1117). Verteilung von Gallussäure zwischen Wasser und Olivenöl bei 25°: BÖESEKEN, WATERMAN, *Akad. Amsterdam Versl.* **20** [1911], 565. Diffusionsgeschwindigkeit in Methanol: THOVERT, *Ann. Physique* [9] **2**, 418. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen zwischen 0° und 35°: WHITE, JONES, *Am.* **44**, 192; zwischen 0° und 65°: SMITH, JONES, *Am.* **50**, 34. Erhöhung der Leitfähigkeit durch Zusatz von Borsäure: BÖESEKEN,

B. **46**, 2616; *R.* **34**, 274; Böe., Deerns, *C.* **1919** III, 379. Zerstäubungselektrizität von Gallussäure enthaltenden Gemischen: Christiansen, *Ann. Phys.* [4] **51**, 546. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,8 \times 10^{-5}$ (Smith, Jones, *Am.* **50**, 39). Beschleunigung der Zersetzung von Diazoessigester durch Gallussäure: Paniker, Stiasny, *Soc.* **99**, 1823.

Chemisches Verhalten. Gallussäure wird durch siedendes Wasser sehr langsam, durch siedendes Anilin rasch unter Abspaltung von Kohlensäure zersetzt (v. Hemmelmayr, *M.* **32**, 790; **34**, 372). Beim Erhitzen von gallussaurem Kalium auf 200° im Wasserstoffstrom entstehen Kohlensäure, Pyrogallol und Pyrogallol-dicarbonsäure-(4.6) (Mrazek, *M.* **38**, 217). Oxydation durch Luft in alkal. Lösung: Schewket, *Bio. Z.* **54**, 277. Gallussäure wird durch Ferrisulfat und Schwefelsäure zum Teil in Ellagsäure (Syst. No. 2843) übergeführt (Bleuler, Perkin, *Soc.* **109**, 541; vgl. Schwenk, *J. pr.* [2] **90**, 54). Beim Kochen mit Silbernitrat und verd. Salpetersäure entstehen geringe Mengen Silbercyanid (Douris, Wirth, *C.* **1912** II, 1360). Liefert beim Erwärmen mit Salzsäure und Kaliumchlorat Ellagsäure und chlorhaltige Produkte (Buschujew, Ж. **41**, 1486; *C.* **1910** I, 1011). Wird durch Arsensäure in siedendem Alkohol in den Arsensäureester des Gallussäureäthylesters übergeführt (Iljin, *J. pr.* [2] **82**, 459). Gibt bei der Oxydation mit Arsensäure und konz. Schwefelsäure bei 120° Cöruleoellagsäure (Syst. No. 2843), Flavellagsäure (Syst. No. 2843) und Flavogallol (s. u.) (Bleuler, Perkin, *Soc.* **109**, 529). Gibt mit Thiophenol und konz. Schwefelsäure unterhalb 30° 2.3.4-Trioxy-thioxanthon; reagiert entsprechend mit Thio-p-kresol (Ullmann, Sone, *B.* **44**, 2146). Reduziert Chinon zu Chinhydron (Siegmund, *J. pr.* [2] **92**, 366). Bildung von Oxazinfarbstoffen aus Gallussäure und Chinonchlorimid: Bayer & Co., D. R. P. 241615; *C.* **1912** I, 180; *Frdl.* **10**, 273; aus Gallussäure und p-Nitroso-diäthylanilin in Gegenwart von Naphthalin-disulfonsäure-(1.5): B. & Co., D. R. P. 217397; *C.* **1910** I, 396; *Frdl.* **10**, 270; aus Gallussäure und 4-Nitroso-phenylglycin: Houben, *B.* **46**, 3992; aus Gallussäure und 4-Nitroso-phenylglycin-carbonsäure-(2): H., *B.* **46**, 3997; J. D. Riedel, D. R. P. 256461; *C.* **1913** I, 866; *Frdl.* **11**, 286. Gallussäure liefert mit 1 Mol Chlorameisensäuremethylester O^3-Carbomethoxy-gallussäure, mit 2 Mol Chlorameisensäuremethylester $O^3.O^5$-Dicarbomethoxy-gallussäure (E. Fischer, Freudenberg, *B.* **45**, 2714, 2716). Bei der Einw. von Phosgen in Toluol auf eine Lösung von 1 Mol Gallussäure und 3 Mol NaOH in verd. Aceton in Wasserstoff-Atmosphäre entsteht das Natriumsalz der Carbonylgallussäure (Syst. No. 2901) (F., F., *B.* **46**, 1121).

Schädigende Einw. von Gallussäure auf die Keimung von Samen: Sigmund, *Bio. Z.* **62**, 359; Ciamician, Ravenna, *R. A. L.* [5] **25** I, 3; *G.* **47** II, 99; *A. ch.* [9] **6**, 5. Giftigkeit gegenüber dem Hausschwamm: Wehmer, *C.* **1912** II, 1469. Schicksal von Gallussäure in Pflanzen: C., R., *A. ch.* [9] **4**, 23. — Färbt mit Eisen oder Chrom gebeizte Wolle in grauen Tönen an (Möhlau, *B.* **52**, 1733). Über technische Verwendung von Gallussäure s. G. Cohn in F. Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. V [Berlin-Wien 1930], S. 469.

Analytisches. Beim Schütteln mit einer alkal. Bleilösung unter Zutritt von Luft tritt eine rote Färbung (Spica, *G.* **31** II, 206) nur auf, wenn Blei im Überschuß vorhanden ist, in Gegenwart von überschüssiger Gallussäure ist die Färbung grün (Schewket, *Bio. Z.* **54**, 280). Farbreaktionen in alkal. Lösung mit Erdalkalien: Büchner, *A.* **53**, 197; Sch., *Bio. Z.* **54**, 285; mit Eisen: Weinland, Binder, *B.* **45**, 151. Nachweis neben anderen Phenolen auf Grund der Farbreaktion mit Kaliumcyanid: Sanchez, *Bl.* [4] **9**, 1058; vgl. auch Freudenberg, *B.* **52**, 1241; Die Chemie der natürlichen Gerbstoffe [Berlin 1920], S. 19. Fällungen mit Alkaloiden: Grutterink, *Fr.* **51**, 179. Prüfung auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 20. Bestimmung von Gallussäure in Gerbbrühen: Grasser, *C.* **1910** II, 1634; Yocum, Faust, Riker, *C.* **1910** II, 1634.

Salze. $Cu(C_7H_5O_5)_2 + CuO$. Rot (Pickering, *Soc.* **101**, 181). — Basisches Wismutsalz, Dermatol $BiC_7H_7O_7$. Über die *Darst.* s. Frerichs, Rick, *Apoth. Ztg.* **28** [1913], 915, 929. Prüfung auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 102. — Gallussäurewismutoxyjodid, Airol $IBiC_7H_6O_6$. Prüfung auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 98; vgl. a. de Wolff, *C.* **1913** I, 62; Rupe, Lehmann, *Ar.* **253**, 451; Tarugi, *G.* **48** I, 15.

Umwandlungsprodukte unbekannter Konstitution aus Gallussäure.

Flavogallol $C_{21}H_8O_{12} = C_{21}H_2O_6(OH)_6$. Zur Konstitution vgl. Bleuler, Perkin, *Soc.* **109**, 543. — *B.* Aus 1 Tl. Gallussäure und 1,5 Tln. Arsensäure in 2,5 Tln. Wasser und 16,5 Tln. 96%iger Schwefelsäure bei 120°; wird über die Acetylverbindung und das Anhydrosulfat isoliert (B., P., *Soc.* **109**, 531). — Enthält lufttrocken 4 H_2O. Kanariengelbe Nadeln. Verkohlt in der Hitze. Sehr wenig löslich. Die orangegelbe Lösung in Alkalilauge wird an der Luft braun. Ist ein Beizenfarbstoff. — Liefert mit Diazomethan eine in gelben Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 305°. — $K_3C_{21}H_5O_{12}$. Orangefarbenes Krystallpulver. Löslich in heißem Wasser. Gibt mit Eisenchlorid eine grüne, mit konz. Schwefelsäure eine gelbe Färbung.

„Acetylflavogallol" $C_{33}H_{30}O_{18} = C_{21}H_2O_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_6$. *B.* Beim Kochen von Flavogallol mit Acetanhydrid und etwas Pyridin (B., P., *Soc.* **109**, 534). — Gelbliche Nadeln (aus Acetanhydrid + Nitrobenzol). F: 278—280° (Zers.).

„Benzoylflavogallol" $C_{63}H_{32}O_{18} = C_{21}H_2O_6(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_6$. Mol.-Gew. kryoskopisch in Naphthalin bestimmt. — *B.* Beim Erhitzen von Flavogallol oder „Acetylflavogallol" mit Benzoesäureanhydrid (B., P., *Soc.* **109**, 532, 535). — Kanariengelbe Prismen (aus Benzoesäureanhydrid). F: 326—328°.

„Anhydrosulfat" des Flavogallols $C_{21}H_6O_{11} + H_2SO_4$. Orangegelbe Prismen (B., P., *Soc.* **109**, 534). Wird durch kaltes Wasser zersetzt.

„Flavogallolanilid" $C_{27}H_{13}O_{11}N = C_{21}H_7O_{11}\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Flavogallol und siedendem Anilin (B., P., *Soc.* **109**, 535). — Gelbe Nadeln. Schmilzt oberhalb 345°. Löslich in verd. Alkalilauge mit orangegelber Farbe.

Verbindung $C_{31}H_{34}O_{15}$ vom Schmelzpunkt 206—208°. *B.* Entsteht neben der Verbindung $C_{31}H_{34}O_{15}$ vom Schmelzpunkt 238—240° (s. u.) beim Erwärmen von Flavogallol mit Kali und Dimethylsulfat in verd. Methanol, Kochen des mit Äther isolierten Produktes mit 5%iger alkoholischer Kalilauge und Ansäuern (B., P., *Soc.* **109**, 538). — Prismen (aus Alkohol). F: 206—208°. — Neutralisiert 2 Mol NaOH. Enthält 10 Methoxygruppen.

Methylester $C_{33}H_{38}O_{15} = C_{29}H_{32}O_{11}(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Verestern der vorhergehenden Verbindung (B., P., *Soc.* **109**, 539). — Tafeln. F: 128—130°.

Verbindung $C_{30}H_{32}O_{15} = C_{28}H_{30}O_{11}(CO_2H)_2$. *B.* Aus der Verbindung $C_{31}H_{34}O_{15}$ vom Schmelzpunkt 206—208° (s. o.) und konzentrierter alkoholischer Kalilauge bei 175° (B., P., *Soc.* **109**, 539). — Blättchen mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 183—184°.

Verbindung $C_{31}H_{34}O_{15}$ vom Schmelzpunkt 238—240°. *B.* s. o. bei der Verbindung $C_{31}H_{34}O_{15}$ vom Schmelzpunkt 206—208°. — Krystalle (aus Eisessig). Krystallisiert aus Alkohol mit 1 C_2H_6O. F: 238—240° (B., P., *Soc.* **109**, 540).

Methylester $C_{33}H_{38}O_{15} = C_{29}H_{32}O_{11}(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Verestern der vorhergehenden Verbindung (B., P., *Soc.* **109**, 540). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 86—87°.

Flavogallonsäure $C_{21}H_{10}O_{13}$. *B.* Aus Flavogallol beim Kochen mit 30%iger Kalilauge und etwas Alkohol und vorsichtigen Ansäuern mit Salzsäure (BLEULER, PERKIN, *Soc.* **109**, 536). — An der Luft grau werdende Nadeln. Schmilzt oberhalb 300°. Löslich in sehr verd. Alkali mit gelblicher Farbe. — Liefert beim Kochen mit Schwefelsäure und Essigsäure das „Anhydrosulfat" des Flavogallols (s. o.). Acetanhydrid erzeugt in Gegenwart von Pyridin „Acetylflavogallol". Flavogallonsäure gibt beim Kochen mit 50%iger Kalilauge und vorsichtigen Ansäuern Flavogallon.

„Acetylflavogallonsäuremethylester" $C_{34}H_{26}O_{20}$. *B.* Beim Kochen von „Acetylflavogallol" mit Methanol und Acetanhydrid (BLEULER, PERKIN, *Soc.* **109**, 536). — Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 181—183°.

Flavogallonsäureäthylester $C_{23}H_{14}O_{13}$. *B.* Bleibt im Rückstand bei der Destillation von „Acetylflavogallol" mit Alkohol und Schwefelsäure (BLEULER, PERKIN, *Soc.* **109**, 535). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt oberhalb 300°. Löslich in verd. Alkalilauge mit gelber Farbe.

„Acetylflavogallonsäureäthylester" $C_{37}H_{28}O_{20}$. *B.* Aus Flavogallonsäureäthylester beim Kochen mit Acetanhydrid und etwas Pyridin (BLEULER, PERKIN, *Soc.* **109**, 536). Beim Kochen von „Acetylflavogallol" mit Alkohol und Acetanhydrid (B., P.). — Nadeln. F: 215—217°. Leicht löslich in Acetanhydrid, schwer in Alkohol.

Flavogallon $C_{20}H_{10}O_{11}$. *B.* Aus Flavogallonsäure oder Flavogallol beim Kochen mit 50%iger Kalilauge und vorsichtigen Ansäuern; wird über das Acetylderivat isoliert (BLEULER, PERKIN, *Soc.* **109**, 537). — Farbloser Niederschlag. Schmilzt oberhalb 340°. Schwer löslich. — Die fast farblose Lösung in 10%iger Natronlauge wird an der Luft gelbgrün und braunrot. Gibt mit alkoh. Ferrichlorid-Lösung eine blaue Färbung.

Acetylderivat des Flavogallons $C_{34}H_{24}O_{18}$. Blättchen. F: 257—259° (BLEULER, PERKIN, *Soc.* **109**, 537).

Galloflavin $C_{12}H_6O_8$ *(S. 478)*. Zur Konstitution vgl. HERZIG, *A.* **421**, 258. — Gibt mit verd. Salpetersäure in der Kälte Oxalsäure (H., *B.* **47**, 954). Liefert bei der Kalischmelze Gallussäure (H., *M.* **31**, 814). Wird eine Lösung von Galloflavin in überschüssiger ca. 10%iger Kalilauge nach ca. 3/4 Stdn. angesäuert und dann auf dem Wasserbad erwärmt, so erhält man Isogalloflavin (H., WACHSLER, *M.* **35**, 78).

Galloflavintetramethyläther $C_{16}H_{14}O_8$ *(S. 478)*. F: 236—239° (HERZIG, *M.* **31**, 805). Liefert bei aufeinanderfolgendem kurzem Aufkochen mit 8%iger Kalilauge und Salzsäure Isogalloflavintrimethyläther.

Diacetylgalloflavindimethyläther $C_{18}H_{14}O_{10}$. *B.* Durch Einw. von siedender Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) auf Galloflavintetramethyläther und Acetylieren des Reaktionsproduktes (HERZIG, *M.* **31**, 813). — Krystalle (aus Eisessig). F: 280—283°.

Tetraacetylgalloflavin $C_{20}H_{14}O_{12}$ *(S. 478)*. Nadeln (aus Essigester). F: 230—233° (HERZIG, *M.* **31**, 805).

Isogalloflavin $C_{12}H_6O_8$. *B.* Durch $^3/_4$-stdg. Einw. von überschüssiger ca. 10%iger Kalilauge auf Galloflavin in der Kälte und Erwärmen der angesäuerten Lösung auf dem Wasserbad (HERZIG, WACHSLER, *M.* **35**, 78). — Farblose Krystalle. Unlöslich in Eisessig, Essigester, Xylol und siedendem Alkohol (H., W.). — Gibt mit verd. Salpetersäure in der Kälte Oxalsäure (H., *B.* **47**, 954).

Isogalloflavintrimethyläther $C_{15}H_{12}O_8$. *B.* Aus Galloflavintetramethyläther durch aufeinanderfolgendes kurzes Aufkochen mit 8%iger Kalilauge und Salzsäure (HERZIG, *M.* **31**, 807). Aus Isogalloflavintrimethyläther-methylester durch aufeinanderfolgende Behandlung mit wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge und Salzsäure (H., WACHSLER, *M.* **35**, 82). — Nadeln (aus Alkohol). F: 255—258° (H., W.). Entwickelt beim Schmelzen Kohlensäure und geht dabei in eine Verbindung $C_{14}H_{12}O_6$ vom Schmelzpunkt 130—134° über (H., *M.* **31**, 809). Gibt mit Diazomethan oder mit Methanol und Salzsäure Isogalloflavintrimethyläther-methylester (H., *M.* **31**, 809). Beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge und Dimethylsulfat und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Diazomethan bildet sich die Verbindung $C_{18}H_{20}O_9$ (s. u.) (H., *M.* **31**, 810).

Triacetylisogalloflavin $C_{18}H_{12}O_{11}$. *B.* Aus Isogalloflavin durch Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (HERZIG, WACHSLER, *M.* **35**, 80). — Weiß. Schmilzt bei 220° bis 223° unter Abspaltung von Essigsäure.

Isogalloflavintrimethyläther-methylester $C_{16}H_{14}O_8$. *B.* Aus Isogalloflavintrimethyläther durch Behandeln mit Diazomethan in Äther oder mit Methanol und Salzsäure (HERZIG, *M.* **31**, 808). Aus Isogalloflavin und Diazomethan (H., WACHSLER, *M.* **35**, 79). — Nadeln (aus Alkohol). F: 232—234°. — Beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge und Dimethylsulfat und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Diazomethan bildet sich die Verbindung $C_{18}H_{20}O_9$ (s. u.) (H.).

Triacetylisogalloflavin-methylester $C_{19}H_{14}O_{11}$. *B.* Aus Triacetylisogalloflavin und Diazomethan (HERZIG, WACHSLER, *M.* **35**, 81). — Nadeln (aus Eisessig). F: 216—219°.

Verbindung $C_{18}H_{20}O_9$. *B.* Man erwärmt Isogalloflavintrimethyläther oder Isogalloflavintrimethyläther-methylester mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge, setzt das Erwärmen nach Zusatz von Dimethylsulfat fort und behandelt das Reaktionsprodukt mit Diazomethan (HERZIG, *M.* **31**, 810). — Krystalle (aus Methanol). F: 92—95°.

Verbindung $C_{16}H_{16}O_9$. *B.* Beim Kochen der vorhergehenden Verbindung mit 5%iger wäßrig-alkoholischer Kalilauge (HERZIG, *M.* **31**, 811). — Krystallwasserhaltige Krystalle (aus verd. Methanol). F: 214—215° (Zers.). — Geht bei der Destillation unter vermindertem Druck in eine Verbindung $C_{15}H_{16}O_7$ vom Schmelzpunkt 132—135° über. Liefert mit Diazomethan in äther. Lösung die Verbindung $C_{18}H_{20}O_9$ zurück.

Funktionelle Derivate der Gallussäure.

a) Derivate, die lediglich durch Veränderung der Hydroxylgruppen entstanden sind.

3.4-Dioxy-5-methoxy-benzoesäure, 3-Methyläther-gallussäure $C_8H_8O_5 = (CH_3\cdot O)(HO)_2C_6H_2\cdot CO_2H$ *(S. 480)*. *B.* Man zersetzt Methyläther-carbonylgallussäure-methylester (Syst. No. 2901) durch siedendes Wasser und verseift das Reaktionsprodukt (3.4-Dioxy-5-methoxy-benzoesäuremethylester?) unter Luftabschluß mit Natronlauge (E. FISCHER, FREUDENBERG, *B.* **46**, 1123). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei ca. 220° (korr.) (Zers.). — Mit Eisenchlorid gibt die wäßr. Lösung eine tief bläulichschwarze, die alkoh. Lösung eine grünlichblaue Färbung. Die wäßr. Lösung gibt mit Barytwasser eine bläuliche, rasch verschwindende Färbung.

3.5-Dioxy-4-methoxy-benzoesäure, 4-Methyläther-gallussäure $C_8H_8O_5 = (CH_3\cdot O)(HO)_2C_6H_2\cdot CO_2H$ *(S. 480)*. *B.* Aus 4-Methoxy-3.5-diacetoxy-benzoesäuremethylester (E. FISCHER, BERGMANN, LIPSCHITZ, *B.* **51**, 58) oder 4-Methoxy-3.5-di-(carbomethoxy-oxy)-benzoesäuremethylester (F., PFEFFER, *A.* **389**, 212) durch Verseifung mit wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge bei 40° unter Luftabschluß. — F: 246° (korr.) (Gas-Entwicklung) (F., B., L.).

3-Oxy-4.5-dimethoxy-benzoesäure, 3.4-Dimethyläther-gallussäure $C_9H_{10}O_5 = (CH_3\cdot O)_2(HO)C_6H_2\cdot CO_2H$ *(S. 480)*. *B.* Neben 3.4.5-Trimethoxy-benzoesäure bei der Einw. von Diazomethan auf Tannin und Verseifung des Reaktionsproduktes („Methylotannin") mit wäßrig-alkoholischer oder wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge (HERZIG, TSCHERNE, *B.* **38**, 991; H., RENNER, *M.* **30**, 548; E. FISCHER, FREUDENBERG, *B.* **47**, 2499). Bei der Einw. von wäßrig-methylalkoholischer bezw. wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf 3.4-Dimethoxy-5-benzoyloxy-benzoesäuremethylester (FI., BERGMANN, LIPSCHITZ, *B.* **51**, 68) bezw. auf das Methylierungsprodukt der O[3]-Carbomethoxy-gallussäure (FI., FREUDENBERG, *B.* **45**, 2717).

— F: 197—198° (korr.) (FI., B., L.). — Gibt mit Kaliumpersulfat in konz. Schwefelsäure Tetramethyläther-flavellagsäure (Syst. No. 2843) (HERZIG, SCHMIDINGER, *M.* **31**, 821). Liefert mit Trimethyläthergallussäurechlorid Pentamethyläther-m-digallussäure und geringe Mengen [Trimethyläther-gallussäure]-[pentamethyläther-m-digallussäure]-anhydrid (FI., FR., *B.* **45**, 2718; **46**, 1129). — Cadmiumsalz. Viereckige Blättchen (aus Wasser) (FI., FR., *B.* **45**, 2718).

4-Oxy-3.5-dimethoxy-benzoesäure, 3.5-Dimethyläther-gallussäure, Syringasäure $C_9H_{10}O_5 = (CH_3\cdot O)_2(HO)C_6H_2\cdot CO_2H$ *(S. 480)*. *B.* Bei der Einw. von rauchender (20% SO_3 enthaltender) Schwefelsäure auf 3.4.5-Trimethoxy-benzoesäure bei 33—40° (BOGERT, ISHAM, *Am. Soc.* **36**, 519; B., EHRLICH, *Am. Soc.* **41**, 799). — F: 204—205° (korr.) (B., E.). Sintert von 198° (korr.) an, schmilzt bei 207—208° (korr.) (E. FISCHER, FREUDENBERG, *B.* **45**, 2718). — Gibt bei der Einw. von konz. Salpetersäure in Eisessig in der Kälte 4.5-Dinitro-pyrogallol-1.3-dimethyläther (B., PLAUT, *Am. Soc.* **37**, 2730).

3.4.5-Trimethoxy-benzoesäure, Trimethyläthergallussäure $C_{10}H_{12}O_5 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO_2H$ *(S. 481)*. *B.* Neben 3-Oxy-4.5-dimethoxy-benzoesäure bei der Einw. von Diazomethan auf Tannin und Verseifung des Reaktionsproduktes („Methylotannin") mit wäßrig-alkoholischer oder wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge (HERZIG, TSCHERNE, *B.* **38**, 991; H., RENNER, *M.* **30**, 548; E. FISCHER, FREUDENBERG, *B.* **47**, 2499). Durch Erhitzen von „Methylotannin" im Kohlensäure-Strom auf 280—300° (H., *M.* **33**, 848). — *Darst.* durch Einw. von Dimethylsulfat und Natronlauge auf Gallussäure: Organic Syntheses Coll. Vol. **1** [New York 1932], S. 522. — F: 166—168° (korr.) (H.), 168° (korr.) (BOGERT, ISHAM, *Am. Soc.* **36**, 517), 169—170° (SPÄTH, *M.* **40**, 140). — Gibt mit Kaliumpersulfat in konz. Schwefelsäure Tetramethyläther-flavellagsäure (Syst. No. 2843) (HERZIG, SCHMIDINGER, *M.* **31**, 821). Liefert mit rauchender (20% SO_3 enthaltender) Schwefelsäure bei 33—40° Syringasäure (B., I.; B., EHRLICH, *Am. Soc.* **41**, 799). Bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,4), heißer verdünnter Salpetersäure oder Salpetersäure und Eisessig entstehen 5-Nitro-pyrogallol-trimethyläther, 4.5-Dinitro-pyrogallol-trimethyläther, Trimethyläther-nitrogallussäure, eine Säure $C_{18}H_{17}O_{13}N$ (s. u.) und eine Säure vom Schmelzpunkt 154,5° (HARDING, *Soc.* **99**, 1592; vgl. THOMS, SIEBELING, *B.* **44**, 2116).

Verbindung $C_{18}H_{17}O_{13}N$. *B.* Aus Trimethyläther-gallussäure bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,4), heißer verdünnter Salpetersäure oder Salpetersäure und Eisessig (HARDING, *Soc.* **99**, 1595). — Fast farblose Warzen (aus Wasser). F: 136—137°. Wird am Licht gelb. Ist eine zweibasische Säure.

3.5-Dimethoxy-4-äthoxy-benzoesäure, Äthyläther-syringasäure $C_{11}H_{14}O_5 = (C_2H_5\cdot O)(CH_3\cdot O)_2C_6H_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandlung von Syringasäure mit Diäthylsulfat in überschüssiger Natronlauge (BOGERT, EHRLICH, *Am. Soc.* **41**, 801). In geringer Menge durch Erwärmen des Kaliumsalzes des Syringasäuremethylesters mit Äthyljodid auf 110° und Verseifung des Reaktionsproduktes (B., E.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 123—124° (korr.). Schwer löslich in kaltem Wasser, kaltem Ligroin und kaltem Benzol, leicht in kaltem Alkohol, Eisessig und Äther. — Gibt mit rauchender Schwefelsäure bei ca. 40° Syringasäure. Bildet in wäßr. Lösung mit Salzen von Silber, Quecksilber, Aluminium, Wismut, Antimon, Zinn und Blei weiße, schwer lösliche Niederschläge; mit Kupfersalzen entsteht ein grüner schwer löslicher Niederschlag; der mit Chromsalzen ausfallende grüne Niederschlag ist in Wasser merklich löslich.

β-Glucosido-gallussäure $C_{13}H_{16}O_{10} = (C_6H_{11}O_5\cdot O)(HO)_2C_6H_2\cdot CO_2H$ s. Syst. No. 2451.

3.4-Dioxy-5-acetoxy-benzoesäure, 3-Acetyl-gallussäure $C_9H_8O_6 = (CH_3\cdot CO\cdot O)(HO)_2C_6H_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben 3.5-Diacetyl-gallussäure und Gallussäure aus Triacetylgallussäure durch Einw. von Natronlauge (E. FISCHER, BERGMANN, LIPSCHITZ, *B.* **51**, 56). — Lanzettförmige Nadeln (aus Wasser). F: 225° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Methanol. Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid tiefblaugrün gefärbt.

4-Oxy-3.5-diacetoxy-benzoesäure, 3.5-Diacetyl-gallussäure $C_{11}H_{10}O_7 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2(HO)C_6H_2\cdot CO_2H$ *(S. 482)*. *B.* Durch Verseifung von Triacetylgallussäure mit Natronlauge in Eis-Kochsalz-Mischung im Wasserstoffstrom (E. FISCHER, BERGMANN, LIPSCHITZ, *B.* **51**, 56). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser oder verd. Methanol). F: 174—175° (korr.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in heißem Benzol. Die alkoh. Lösung gibt keine Farbenreaktion mit Ferrichlorid (vgl. die abweichende Angabe im *Hptw.*).

3.4.5-Triacetoxy-benzoesäure, Triacetylgallussäure $C_{13}H_{12}O_8 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO_2H$ *(S. 482)*. *B.* Aus Gallussäure und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid oder Pyridin (E. FISCHER, BERGMANN, *C.* **1916 II**, 132; F., B., LIPSCHITZ, *B.* **51**, 53, 55). — Krystallisiert manchmal in krystallwasserhaltigen Platten. F: 171—172° (korr.) (F., B., L.). Leicht löslich in Chloroform, etwas schwerer in Aceton, Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol, fast unlöslich in Petroläther (F., B., L.). — Wird bei längerem Kochen mit Wasser zu Gallussäure abgebaut (F., B., L.). Auch bei Einw. von methylalkoholischer Salzsäure

bei Zimmertemperatur entsteht Gallussäure (F., B., *B.* 52, 833). — $Cu(C_{13}H_{11}O_8)_2$. Grünlichblaue wasserhaltige Krystalle (F., B., L.). — $AgC_{13}H_{11}O_8$. Amorph (F., B., *B.* 51, 1791).

3.4-Dioxy-5-benzoyloxy-benzoesäure, 3-Benzoyl-gallussäure $C_{14}H_{10}O_6 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)(HO)_2C_6H_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.4-Diacetoxy-5-benzoyloxy-benzoesäure beim Erwärmen mit Eisessig und Salzsäure (E. FISCHER, BERGMANN, LIPSCHITZ, *B.* 51, 71). Aus 3.5-Diacetoxy-4-benzoyloxy-benzoesäure bei der Einw. von verd. Ammoniak im Wasserstoff-Strom, beim Erwärmen mit Natriumacetat und Wasser oder beim Erwärmen mit Eisessig und Salzsäure (F., B., L., *B.* 51, 67). Aus 3-Benzoyl-4.5-carbonyl-gallussäure (Syst. No. 2901) beim Kochen mit wäßr. Aceton (F., B., L., *B.* 51, 73). — Nadeln (aus Wasser). Sintert von ca. 205° an. F: ca. 240—242° (korr.) (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Methanol, schwer in heißem Wasser, Äther, Petroläther, Benzol und Chloroform. Die alkoh. Lösung gibt mit Kaliumcyanid schnell eine starke rote, mit Ferrichlorid eine tiefblaugrüne Färbung.

x-Acetoxy-x-benzoyloxy-benzoesäure, Acetyl-benzoyl-gallussäure $C_{16}H_{12}O_7 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot CO \cdot O)(HO)C_6H_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid und Natronlauge auf 3.5-Diacetyl-gallussäure, neben 3.5-Diacetyl-4-benzoyl-gallussäure (E. FISCHER, BERGMANN, LIPSCHITZ, *B.* 51, 65). — F: 174—176° (korr.). Löslich in Benzol.

3.4-Diacetoxy-5-benzoyloxy-benzoesäure, 3.4-Diacetyl-5-benzoyl-gallussäure $C_{18}H_{14}O_8 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Benzoyl-gallussäure und Essigsäureanhydrid bei 100° oder in Gegenwart von Pyridin bei Zimmertemperatur; das Reaktionsprodukt wird durch Schütteln mit wäßr. Kaliumbicarbonat-Lösung zersetzt (E. FISCHER, BERGMANN, LIPSCHITZ, *B.* 51, 70, 71). Aus Pentaacetyl-m-digallussäure durch Einw. von Benzoylchlorid und Kaliumcyanid in Wasser unter starker Kühlung (FRANCIS, NIERENSTEIN, *A.* 382, 207). — Nadeln (aus Benzol oder Methanol). F: 178—179° (FR., N.), 177—178° (korr.) (F., B., L.). Sehr leicht löslich in kaltem Aceton, wenig schwerer in Chloroform, Äther und Eisessig, schwer in heißem Wasser und Tetrachlorkohlenstoff, fast unlöslich in Petroläther; löslich in 20—25 Tln. siedendem Benzol (F., B., L.). — Läßt sich durch Salzsäure in Eisessig-Lösung in 3-Benzoyl-gallussäure überführen (F., B., L.).

3.5-Diacetoxy-4-benzoyloxy-benzoesäure, 3.5-Diacetyl-4-benzoyl-gallussäure $C_{18}H_{14}O_8 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid und Natronlauge auf 3.5-Diacetyl-gallussäure in wäßrig-acetonischer Lösung in der Kälte (E. FISCHER, BERGMANN, LIPSCHITZ, *B.* 51, 65). — Benzolhaltige Tafeln oder Prismen (aus Benzol). Sintert von 171° an, F: 183—184° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und heißem Äther, sehr wenig in heißem Wasser und Tetrachlorkohlenstoff, fast unlöslich in Petroläther. — Gibt bei vorsichtiger Verseifung 3-Benzoyl-gallussäure (s. o.).

3.4.5-Tribenzoyloxy-benzoesäure, Tribenzoylgallussäure $C_{28}H_{18}O_8 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO_2H$ *(S. 482).* F: 191—192° (korr.) (E. FISCHER, FREUDENBERG, *B.* 46, 1131).

3.4-Dioxy-5-[carbomethoxy-oxy]-benzoesäure, O[3]-Carbomethoxy-gallussäure, Gallussäure-O[3]-carbonsäuremethylester $C_9H_8O_7 = (CH_3 \cdot O_2C \cdot O)(HO)_2C_6H_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Gallussäure und 1 Mol Chlorameisensäuremethylester in wäßrig-acetonischer Natronlauge im Wasserstoffstrom in der Kälte (E. FISCHER, FREUDENBERG, *B.* 45, 2716). Durch Kochen von Carbonylgallussäure (Syst. No. 2901) mit Methanol (F., F., *B.* 46, 1123). — Prismen (aus verd. Methanol). F: ca. 209° (korr.) (Zers.) (F., F., *B.* 45, 2717). Löslich in ca. 200 Tln. Wasser von 20° und in 7—8 Tln. siedendem Wasser (F., F., *B.* 45, 2717). Gibt mit Ferrichlorid in alkoh. Lösung eine bläulichgrüne Färbung, mit Kaliumcyanid die Farbenreaktion der Gallussäure (F., F., *B.* 45, 2717).

3.5-Dimethoxy-4-[carbomethoxy-oxy]-benzoesäure, 3.5-Dimethyläther-O[4]-carbomethoxy-gallussäure, Carbomethoxysyringasäure $C_{11}H_{12}O_7 = (CH_3 \cdot O_2C \cdot O)(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Syringasäure und Chlorameisensäuremethylester in Natronlauge (LEPSIUS, *A.* 406, 16). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 191—192° (korr.). Leicht löslich in Aceton und Pyridin, löslich in Alkohol und Chloroform.

3.5-Dimethoxy-4-[carbäthoxy-oxy]-benzoesäure, 3.5-Dimethyläther-O[4]-carbäthoxy-gallussäure, Carbäthoxysyringasäure $C_{12}H_{14}O_7 = (C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O)(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Syringasäure und Chlorameisensäureäthylester in Natronlauge (LEPSIUS, *A.* 406, 17). — F: 182—183° (korr.).

4-Oxy-3.5-bis-[carbomethoxy-oxy]-benzoesäure, O[3].O[5]-Dicarbomethoxy-gallussäure, Gallussäure-O[3].O[5]-bis-carbonsäuremethylester $C_{11}H_{10}O_9 = (CH_3 \cdot O_2C \cdot O)_2(HO)C_6H_2 \cdot CO_2H$ *(S. 482).* *B.* Aus Gallussäure und 2 Mol Chlorameisensäuremethylester in wäßrig-acetonischer Natronlauge im Wasserstoffstrom bei 0° (E. FISCHER, FREUDENBERG, *B.* 45, 2714). — Prismen (aus wäßr. Aceton). F: 186—187° (korr.) (Zers.) (F., F.). Gibt in wäßrig-alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ eine braune Färbung (entgegen der früheren Feststellung im *Hptw.*) (F., F., *B.* 45, 2715).

3.5-Dimethoxy-4-[4-oxy-benzoyloxy]-benzoesäure, [4-Oxy-benzoyl]-syringasäure $C_{16}H_{14}O_7$ = $(HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus [4-(Carbomethoxy-oxy)-benzoyl]-syringasäure und 1n-Ammoniak bei Zimmertemperatur (LEPSIUS, *A.* **406**, 21). — Prismen (aus Aceton). F: 282—284° (korr.) (Zers.). Leicht löslich in Pyridin, schwer in Benzol und Chloroform.

3.5-Dimethoxy-4-[4-(carbomethoxy-oxy)-benzoyloxy]-benzoesäure, [4-(Carbomethoxy-oxy)-benzoyl]-syringasäure $C_{18}H_{16}O_9$ = $(CH_3 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-[Carbomethoxy-oxy]-benzoylchlorid und Syringasäure in Natronlauge im Wasserstoffstrom (LEPSIUS, *A.* **406**, 20). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 228° bis 229° (korr.).

3.5-Dimethoxy-4-[2.5-dimethoxy-benzoyloxy]-benzoesäure, [2.5-Dimethoxy-benzoyl]-syringasäure $C_{18}H_{18}O_8$ = $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Syringasäure und 2.5-Dimethoxy-benzoylchlorid in wäßr. Aceton bei Gegenwart von Natriumhydroxyd in der Kälte (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **91**, 187). — Krystalle (aus verd. Aceton). F: 173—174°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther.

b) Derivate der Gallussäure, die durch Veränderung der Carboxylgruppe bezw. durch Veränderung der Carboxylgruppe und der Hydroxylgruppen entstanden sind.

Gallussäuremethylester $C_8H_8O_5$ = $(HO)_3C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 483).* Zum Krystallwasser-Gehalt vgl. SCHWENK, *J. pr.* [2] **90**, 55 Anm. 2. Leitfähigkeit der Gemische mit Borsäure: BÖESEKEN, DEERNS, *C.* **1919** III, 379. — Gibt beim Kochen mit Ferrichlorid in Eisessig Ellagsäure und andere Produkte (SCHW., *J. pr.* [2] **90**, 56). — Färbt chromgebeizte Wolle hellgrau (MÖHLAU, *B.* **52**, 1733).

4-Oxy-3.5-dimethoxy-benzoesäuremethylester, 3.5-Dimethyläther-gallussäuremethylester, Syringasäuremethylester $C_{10}H_{12}O_5$ = $(CH_3 \cdot O)_2(HO)C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 484).* Krystalle (aus Ligroin). Schmilzt wasserfrei bei 107° (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **82**, 273), 107° bis 108° (korr.) (BOGERT, EHRLICH, *Am. Soc.* **41**, 800). Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer in Äther und Benzol, sehr schwer in kaltem Ligroin (B., E.). Flüchtig mit Wasserdampf (B., PLAUT, *Am. Soc.* **37**, 2728). — Reduziert in wäßr. Lösung Silbernitrat zu metallischem Silber (B., E.). Gibt bei der Einw. von Brom in Acetanhydrid 2-Brom-4-oxy-3.5-dimethoxy-benzoesäuremethylester, bei der Einw. von schwach rauchender Salpetersäure in Acetanhydrid in der Kälte 2-Nitro-4-oxy-3.5-dimethoxy-benzoesäuremethylester (B., P., *Am. Soc.* **37**, 2729, 2730). Kondensation mit Acetobromglucose: M. — Gibt mit Ferrichlorid in Alkohol eine tiefblaue Lösung, die beim Verdünnen grau wird (B., E.). — Das Natriumderivat ist in Alkohol leicht, das Kaliumderivat schwer löslich (B., E.).

3.4.5-Trimethoxy-benzoesäuremethylester, Trimethyläthergallussäure-methylester $C_{11}H_{14}O_5$ = $(CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 484).* *B.* Aus „Methylotannin" durch Erwärmen mit methylalkoholischer Barytlauge (HERZIG, *M.* **33**, 847). Aus 100 g Gallussäure und 285 cm³ Dimethylsulfat in Gegenwart von 90 g Ätznatron in 390 cm³ Wasser (SPÄTH, *M.* **40**, 140). Aus Trimethyläthergallussäure und Methanol beim Kochen mit konz. Schwefelsäure (BARGELLINI, MOLINA, *G.* **42** II, 404) oder beim Einleiten von Chlorwasserstoff (BOGERT, ISHAM, *Am. Soc.* **36**, 518). — F: 82° (BA., M.), 82—83° (SP.), 84° (korr.) (Bo., I.). Kp_{16}: 185° (SP.); Kp: 302° (BA., M.). — Liefert, mit rauchender Salpetersäure in Eisessig erst in der Kälte, zuletzt in der Siedehitze behandelt, Trimethylätherdinitrogallussäure-methylester (THOMS, SIEBELING, *B.* **44**, 2117). Beim Kochen mit äthylalkoholischer Kalilauge entsteht Trimethyläthergallussäureäthylester (HERZIG, *M.* **33**, 847). Liefert mit Chloralhydrat in konz. Schwefelsäure 4.5.6-Trimethoxy-3-trichlormethyl-phthalid (BA., M., *R. A. L.* [5] **21** II, 149; *G.* **42** II, 404). Gibt bei der Einw. von Isoamylmagnesiumjodid in Äther die Verbindung $C_{12}H_{14}O_6$ oder $C_{12}H_{16}O_6$ (s. u.) und ein Öl, das bei der Destillation $\beta.\vartheta$-Dimethyl-ε-[3.4.5-trimethoxy-phenyl]-δ-nonylen (Ergw. Bd. VI, S. 556) liefert (BOGERT, ISHAM, *Am. Soc.* **36**, 527).

Verbindung $C_{12}H_{14}O_6$ oder $C_{12}H_{16}O_6$ (Mol.-Gew. kryoskopisch in Benzol bestimmt). *B.* Bei der Einw. von Isoamylmagnesiumjodid auf Trimethyläthergallussäuremethylester in Äther (BOGERT, ISHAM, *Am. Soc.* **36**, 527). — Krystalle (aus Benzol). F: 109—110° (korr.). Kp_{40}: 218°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, schwer in Ligroin; schwer löslich in Wasser mit neutraler Reaktion. Reduziert Kaliumpermanganat, reagiert nicht mit Brom in Chloroform.

3.5-Dimethoxy-4-äthoxy-benzoesäuremethylester, Äthyläther-syringasäuremethylester $C_{12}H_{16}O_5$ = $(C_2H_5 \cdot O)(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Lösung von Äthyläther-syringasäure (BOGERT, EHRLICH, *Am. Soc.* **41**, 802). — Platten (aus verd. Alkohol), Nadeln (aus Essigsäure). F: 64,5° bis 65° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Ligroin, Äther und Benzol, schwer in kaltem Wasser.

3.5-Dimethoxy-4-acetoxy-benzoesäuremethylester, Acetylsyringasäuremethylester $C_{12}H_{14}O_6$ = $(CH_3 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei längerer Einw. von Acetanhydrid auf Syringasäuremethylester bei Zimmertemperatur (BOGERT, PLAUT, *Am. Soc.* **37**, 2729). — Krystalle (aus Alkohol). F: 129° (korr.). Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Essigsäureanhydrid, unlöslich in Wasser.

4-Methoxy-3.5-diacetoxy-benzoesäuremethylester, 4-Methyläther-3.5-diacetyl-gallussäuremethylester $C_{13}H_{14}O_7$ = $(CH_3 \cdot CO \cdot O)_2(CH_3 \cdot O)C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Diacetyl-gallussäure und Diazomethan in Aceton + Äther (E. FISCHER, BERGMANN, LIPSCHITZ, *B.* **51**, 58). — Tafeln oder Prismen (aus Essigester + Petroläther). F: 68—69°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, sehr wenig in kaltem Wasser und kaltem Petroläther. — Wird durch wäßrig-methylalkoholische Natronlauge zu 4-Methyläther-gallussäure verseift.

3.4.5 - Triacetoxy - benzoesäuremethylester, Triacetylgallussäuremethylester $C_{14}H_{14}O_8$ = $(CH_3 \cdot CO \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Gallussäuremethylester beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (SCHWENK, *J. pr.* [2] **90**, 57). — Rautenförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 120—122°. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Eisessig. — Liefert mit 1 Mol Brom in Äther unter Ausschluß des Sonnenlichts Gallussäuremethylester zurück.

3.4 - Dioxy - 5 - benzoyloxy - benzoesäuremethylester, 3 - Benzoyl - gallussäuremethylester $C_{15}H_{12}O_6$ = $(C_6H_5 \cdot CO \cdot O)(HO)_2C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Ammoniak auf 3.5-Diacetyl-4-benzoyl-gallussäuremethylester oder auf 3.4-Diacetyl-5-benzoyl-gallussäuremethylester in wäßr. Aceton im Wasserstoffstrom unter Eiskühlung (E. FISCHER, BERGMANN, LIPSCHITZ, *B.* **51**, 69, 71). — Platten oder Prismen (aus Methanol). Schmilzt unscharf bei 173—175° (korr.). Leicht löslich in Aceton, heißem Eisessig und heißem Alkohol, ziemlich schwer in heißem Benzol und heißem Wasser. — Die alkoh. Lösung färbt sich mit Ferrichlorid tiefblaugrün.

3.4 - Dimethoxy - 5 - benzoyloxy - benzoesäuremethylester, 3.4 - Dimethyläther-5- benzoyl - gallussäuremethylester $C_{17}H_{16}O_6$ = $(C_6H_5 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Diazomethan auf 3-Benzoyl-gallussäure oder 3-Benzoyl-gallussäuremethylester in Aceton + Äther (E. FISCHER, BERGMANN, LIPSCHITZ, *B.* **51**, 68, 69). — Tafeln (aus Methanol). F: 91—92°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, schwerer in kaltem Alkohol und Äther, fast unlöslich in heißem Wasser. — Wird durch wäßrig-methylalkoholische Natronlauge zu 3.4-Dimethyläther-gallussäure verseift.

3.4-Diacetoxy-5-benzoyloxy-benzoesäuremethylester, 3.4-Diacetyl-5-benzoyl-gallussäuremethylester $C_{19}H_{16}O_8$ = $(C_6H_5 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Benzoyl-gallussäuremethylester und Acetanhydrid bei 100° (E. FISCHER, BERGMANN, LIPSCHITZ, *B.* **51**, 70). Aus 3.4-Diacetyl-5-benzoyl-gallussäure und Diazomethan in Aceton + Äther (F., B., L., *B.* **51**, 71). — Tafeln (aus Methanol). F: 110—111°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in heißem Petroläther. — Läßt sich durch Ammoniak in acetonisch-wäßriger Lösung in 3-Benzoyl-gallussäuremethylester überführen.

3.5-Diacetoxy-4-benzoyloxy-benzoesäuremethylester, 3.5-Diacetyl-4-benzoyl-gallussäuremethylester $C_{19}H_{16}O_8$ = $(C_6H_5 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Diacetyl-4-benzoyl-gallussäure und Diazomethan in Aceton + Äther (E. FISCHER, BERGMANN, LIPSCHITZ, *B.* **51**, 66). — Prismen (aus Methanol). F: 138—139° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton, etwas schwerer in heißem Alkohol. — Wird durch Ammoniak in wäßr. Aceton in 3-Benzoyl-gallussäuremethylester verwandelt.

4 - Methoxy - 3.5 - bis - [carbomethoxy- oxy] - benzoesäuremethylester, 4 - Methyläther-O^3.O^5-dicarbomethoxy-gallussäuremethylester $C_{13}H_{14}O_9$ = $(CH_3 \cdot O_2C \cdot O)_2(CH_3 \cdot O)C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus O^3.O^5-Dicarbomethoxy-gallussäure und Diazomethan in Äther (E. FISCHER, PFEFFER, *A.* **389**, 211). — Krystalle (aus Ligroin). F: 70° (FI., FREUDENBERG, *B.* **45**, 2715). Sehr leicht löslich in Äther und Aceton, leicht in Benzol und Chloroform, sehr wenig in Wasser (FI., P.). — Gibt mit wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge 4-Methyläther-gallussäure (FI., P.). Wird von Diazomethan in äther. Lösung zersetzt (FI., P.).

Gallussäureäthylester $C_9H_{10}O_5$ = $(HO)_3C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 484)*. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung von Tannin (BIDDLE, KELLEY, *Am. Soc.* **34**, 920; vgl. MANNING, *Am. Soc.* **32**, 1315; M., NIERENSTEIN, *B.* **45**, 1547). Aus dem Arsensäureester des Gallussäureäthylesters (S. 244) durch Einw. von Schwefelwasserstoff in saurer Lösung (ILJIN, *J. pr.* [2] **82**, 461). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 160° (BIDDLE, *Am. Soc.* **35**, 96).

4 - Oxy - 3.5-dimethoxy-benzoesäureäthylester, 3.5-Dimethyläther-gallussäureäthylester, Syringasäureäthylester $C_{11}H_{14}O_5$ = $(CH_3 \cdot O)_2(HO)C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung von Syringasäure (BOGERT, PLAUT,

Am. Soc. 37, 2728). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 55,8° (korr.). Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser. — Gibt bei der Einw. schwach rauchender Salpetersäure in Acetanhydrid in der Kälte 2-Nitro-4-oxy-3.5-dimethoxy-benzoesäureäthylester.

3.4.5-Trimethoxy-benzoesäureäthylester, Trimethyläthergallussäureäthylester $C_{12}H_{16}O_5 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 485)*. *B.* Aus „Methylotannin" oder Trimethyläthergallussäure-methylester durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (HERZIG, *M.* 33, 846, 847). — F: 53—55°.

3.5-Dimethoxy-4-äthoxy-benzoesäureäthylester, Äthyläthersyringasäureäthylester $C_{13}H_{18}O_5 = (C_2H_5\cdot O)(CH_3\cdot O)_2C_6H_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung von Äthyläther-syringasäure (BOGERT, EHRLICH, *Am. Soc.* 41, 802). — Krystalle. F: 46—47° (korr.). Kp_{30}: 195—196°.

3.4.5-Triacetoxy-benzoesäureäthylester, Triacetylgallussäureäthylester $C_{15}H_{16}O_8 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 485)*. *B.* Aus Gallussäureäthylester durch Schütteln mit Essigsäureanhydrid und Pyridin (E. FISCHER, BERGMANN, *B.* 51, 1806). — Tafeln (aus wäßr. Aceton). F: 138—139° (korr.) (F., B.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, in Toluol und Äther (BAYER & Co., D. R. P. 279958; *C.* 1914 II, 1253; *Frdl.* 12, 885; SIEBURG, MORDHORST, *Bio. Z.* 100, 222). Verhalten im menschlichen Organismus: S., M. Verwendung als Darm-Adstringens: LOEWENTHAL, *C.* 1916 I, 307; SEIFERT, *C.* 1916 I, 307.

3.4.5-Tribenzoyloxy-benzoesäureäthylester, Tribenzoylgallussäureäthylester $C_{30}H_{22}O_8 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Auflösen von Tribenzoylgallussäurechlorid in Alkohol (E. FISCHER, FREUDENBERG, *B.* 46, 1131). — Nadeln (aus Ligroin). F: 126—128°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol und Äther, sehr schwer in Petroläther.

Arsensäureester des Gallussäureäthylesters $C_{27}H_{27}O_{16}As = OAs[O\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_3$. Zur Konstitution vgl. ILJIN, *J. pr.* [2] 115, 1. — *B.* Beim Kochen von Gallussäure mit Arsensäure und Alkohol (I., *J. pr.* [2] 82, 459). — Prismen (aus Alkohol + Äther). Bei der Einw. von Schwefelwasserstoff in verd. Schwefelsäure entsteht Gallussäureäthylester.

3.4.5-Triacetoxy-benzoesäurepropylester, Triacetylgallussäurepropylester $C_{16}H_{18}O_8 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem nicht näher beschriebenen Gallussäurepropylester durch Kochen mit Acetanhydrid (BAYER & Co., D. R. P. 279958; *C.* 1914 II, 1253; *Frdl.* 12, 885). – F: 80—81°.

3.5-Dimethoxy-benzoesäureisoamylester, Syringasäureisoamylester $C_{14}H_{20}O_5 = (CH_3\cdot O)_2(HO)C_6H_2\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Syringasäure und Isoamylalkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (BOGERT, PLAUT, *Am. Soc.* 37, 2728). — Nadeln (aus Alkohol). F: 101° (korr.).

Di-gallussäureester des Äthylenglykols, Äthylendigalloat, „Digalloyläthylenglykol" $C_{16}H_{14}O_{10} = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3$. *B.* Man verseift das Hexaacetat (s. u.) in wäßr. Aceton mit Natriumhydroxyd im Wasserstoffstrom bei 0° oder in heißem Eisessig mit Salzsäure (E. FISCHER, BERGMANN, *B.* 52, 839, 840). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). Zersetzt sich gegen 287° (korr.). Schwer löslich in heißem Wasser, Aceton, Eisessig und Alkohol, leicht in heißem Glycerin. Ferrichlorid färbt die alkoh. Lösung tiefblau.

Bis-triacetylgallussäureester des Äthylenglykols, Äthylen-bis-triacetylgalloat, „Bis-(triacetylgalloyl)-äthylenglykol" $C_{28}H_{26}O_{16} = [(CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus Äthylenglykol und Triacetylgalloylchlorid in Chloroform in Gegenwart von Chinolin (E. FISCHER, BERGMANN, *B.* 52, 838). Bei der Einw. von Acetanhydrid und Pyridin auf Äthylendigalloat (F., B., *B.* 52, 840). — Blättchen (aus wäßr. Aceton). F: 172—173° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Chloroform, schwerer in Benzol, noch schwerer in heißem Alkohol.

Di-gallussäureester des Trimethylenglykols, Trimethylendigalloat, „Digalloyltrimethylenglykol" $C_{17}H_{16}O_{10} = [(HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_2]_2CH_2$. *B.* Man verseift das Hexaacetat (s. u.) mit Salzsäure in warmem Eisessig (E. FISCHER, BERGMANN, *B.* 52, 842). — Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: ca. 270° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Aceton und warmem Alkohol, sehr wenig in Chloroform und Benzol. — Arsensäure erzeugt in der alkoh. Lösung eine Gallerte.

Bis-triacetylgallussäureester des Trimethylenglykols, Trimethylen-bis-triacetylgalloat, „Bis-(triacetylgalloyl)-trimethylenglykol" $C_{29}H_{28}O_{16} = [(CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_2]_2CH_2$. *B.* Aus Trimethylenglykol und Triacetylgalloylchlorid in Chloroform in Gegenwart von Chinolin (E. FISCHER, BERGMANN, *B.* 52, 841). — Blättchen (aus Essigester). F: 159—160°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in warmem Benzol, schwer in warmem Alkohol, sehr wenig in Petroläther.

Tri-gallussäureester des Glycerins, „Trigalloylglycerin“ $C_{24}H_{20}O_{15}$ = $[(HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_2]_2CH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3$. *B.* Man verseift das Acetat (s. u.) mit Natronlauge in Aceton im Wasserstoff-Strom bei 0° (E. Fischer, Bergmann, *B.* **52**, 841). — Schwach gelbbraun, amorph. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton. Ferrichlorid färbt die wäßr. Lösung tiefblau. Fällt Leimlösung. Arsensäure erzeugt in alkoh. Lösung eine Gallerte.

Tris-triacetylgallussäureester des Glycerins „Tris-(triacetylgalloyl)-glycerin“ $C_{42}H_{38}O_{24}$ = $[(CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_2]_2CH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Glycerin und Triacetylgalloylchlorid in Chloroform in Gegenwart von Chinolin (E. Fischer, Bergmann, *B.* **52**, 840). — Amorph. Leicht löslich in Chloroform und Aceton. Löst sich in Wasser anscheinend kolloidal (F., B., *B.* **52**, 833).

Tris-tricarbomethoxygallussäureester des Glycerins, „Tris-(tricarbomethoxygalloyl)-glycerin“ $C_{42}H_{38}O_{33}$ = $[(CH_3\cdot O_2C\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_2]_2CH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CO_2\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Glycerin und Tricarbomethoxygalloylchlorid in Chloroform in Gegenwart von Chinolin (E. Fischer, Freudenberg, *B.* **45**, 935). — Spröde Masse.

Tetra-gallussäureester des natürlichen Erythrits, „Tetragalloylerythrit“ $C_{32}H_{26}O_{20}$ = $\{(HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH[O\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3]-\}_2$. *B.* Man verseift das Acetat (s. u.) mit Salzsäure in warmem Eisessig (E. Fischer, Bergmann, *B.* **52**, 843). — Krystalle (aus wäßr. Aceton). Färbt sich bei 288° braun, ca. 20° höher tritt Zersetzung ein. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aceton. Fällt Gelatine aus wäßrig-alkoholischer Lösung.

Tetrakis-triacetylgallussäureester des natürlichen Erythrits, „Tetrakis-(triacetyl-galloyl)-erythrit“ $C_{56}H_{50}O_{32}$ = $\{(CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH[O\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_3]-\}_2$. *B.* Aus natürlichem Erythrit und Triacetylgalloylchlorid in Chloroform in Gegenwart von Chinolin (E. Fischer, Bergmann, *B.* **52**, 842). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). Sintert von 165° an, wird bei 185° flüssig. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, schwer in Benzol, sehr schwer in Alkohol.

Hexa-gallussäureester des d-Mannits, „Hexagalloylmannit“ $C_{48}H_{38}O_{30}$ = $(HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot [CH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3]_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3$. *B.* Man verseift das Acetat (s. u.) in wäßrig-acetonischer Lösung mit Alkali bei 0° (E. Fischer, Bergmann, *B.* **52**, 844). — Schwach braun, amorph. Leicht löslich in Wasser (kolloid?), Alkohol und Aceton, sehr schwer in Benzol und Chloroform. $[\alpha]_D^{18}$: +27,0° (in Alkohol; p = 2,1). — Gibt eine Farbreaktion mit Ferrichlorid. Fällt wäßr. Gelatinelösung. Arsensäure erzeugt in alkoh. Lösung eine Gallerte.

Hexakis-triacetylgallussäureester des d-Mannits, „Hexakis-(triacetyl-galloyl)-mannit“ $C_{84}H_{74}O_{48}$ = $(CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot [CH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_3]_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus d-Mannit und Triacetylgalloylchlorid in Chloroform in Gegenwart von Chinolin (E. Fischer, Bergmann, *B.* **52**, 844). — Amorph, schwach braun. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwer in Alkohol, Äther und Benzol.

Hexakis-tribenzoylgallussäureester des d-Mannits, „Hexakis-(tribenzoyl-galloyl)-mannit“ $C_{174}H_{110}O_{48}$ = $(C_6H_5\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot [CH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_3]_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_3$. *B.* Aus d-Mannit und Tribenzoylgalloylchlorid in Chloroform in Gegenwart von Chinolin (E. Fischer, Freudenberg, *B.* **46**, 1133). — Amorph. Sintert von 125° an, ist bei ca. 150° flüssig. Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol und Äther, leicht in Benzol, Aceton und Chloroform. $[\alpha]_D^{20}$: +19,1° (in Acetylentetrachlorid; p = 9,7).

3.4.5-Triacetoxy-benzoesäure-acetonylester, Triacetylgallussäure-acetonylester $C_{16}H_{16}O_9$ = $(CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Gallussäure-acetonylester mit Acetanhydrid (Bayer & Co., D. R. P. 279958; *C.* **1914 II**, 1253; *Frdl.* **12**, 885). — F: 104—106°.

Monogalloyl-d-glucose $C_{13}H_{16}O_{10}$ = $(HO)_3C_6H_2\cdot CO_2\cdot C_6H_{11}O_5$. *B.* Durch Einw. von verd. Schwefelsäure auf Galloyl-diacetonglucose (Syst. No. 3030) bei 70° (E. Fischer, Bergmann, *C.* **1916 II**, 134; *B.* **51**, 311). — Amorph. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aceton und Äther. $[\alpha]_D^{18}$: +47,2° (in Alkohol; p = 5,1). Die wäßr. Lösung ist schwach sauer. — Gibt mit Ferrichlorid eine tiefblaue Färbung. Beim Erwärmen mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat in Wasser bildet sich Phenylglucosazon.

1-Galloyl-d-β-glucose, Glucogallin $C_{13}H_{16}O_{10}$ =
$(HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot O\cdot CH\cdot [CH(OH)]_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot OH$ (Ringschluss CH—O—CH) s. Syst. No. 2451.

Digalloyl-d-glucose $C_{20}H_{20}O_{14}$ = $[(HO)_3C_6H_2\cdot CO_2]_2C_6H_{10}O_4$. *B.* Bei längerem Erhitzen einer wäßr. Lösung von Chebulinsäure (Syst. No. 4776) auf 100° (Freudenberg, *B.* **52**, 1244). — Wasserhaltige Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in kaltem Alkohol und Aceton. Lufttrocken sehr wenig löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser; entwässert

sehr leicht löslich in kaltem Wasser. $[\alpha]_D^{18}$: +85° (in Alkohol; p = 3,4). — Gibt mit Leimlösung eine Fällung. Die alkoh. Lösung wird durch Ferrichlorid blau gefärbt. Mit Kalkwasser entsteht eine blaue Fällung.

Trigalloyl-d-glucose $C_{27}H_{24}O_{18}$ = $[(HO)_3C_6H_2\cdot CO_2]_3C_6H_9O_3$. *B.* Man verseift Tris-triacetylgalloyl-monoacetonglucose (Syst. No. 2956) in ätherisch-alkoholischer Lösung im Wasserstoff-Strom mit 2n-Natronlauge und erwärmt die entstandene Trigalloyl-monoacetonglucose mit 0,5 n-Schwefelsäure auf 70—95° (E. FISCHER, BERGMANN, *C.* **1916** II, 133; *B.* **51**, 302). — Amorph, spröde, schwach gelbbraun. Schmeckt bitter und etwas zusammenziehend. Leicht löslich in kaltem Wasser, Methanol, Alkohol, Aceton und Pyridin, weniger löslich in Äther, sehr wenig in Chloroform und Benzol. $[\alpha]_D^{17}$: ca. —119° (in Aceton; p = 4). — Einw. von Diazomethan: F., B. — Fällt Leimlösung. Gibt mit Ferrichlorid eine tiefviolettblaue Färbung. Arsensäure erzeugt in der alkoh. Lösung eine Gallerte.

Tris-trimethyläthergalloyl-d-glucose $C_{36}H_{42}O_{18}$ = $[(CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO_2]_3C_6H_9O_3$. *B.* Bei mehrstündiger Einw. von konz. Salzsäure auf eine Eisessig-Lösung von Tris-trimethyläthergalloyl-monoacetonglucose (Syst. No. 2956) bei Zimmertemperatur (E. FISCHER, BERGMANN, *C.* **1916** II, 133; *B.* **51**, 305). — Amorph, spröde. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Aceton und Benzol, schwer in Tetrachlorkohlenstoff, fast unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D^{16}$: —97° (in Aceton; p = 9,2). — Liefert mit 4-Brom-benzoylchlorid in Gegenwart von Chinolin Bis-[4-brom-benzoyl]-tris-[trimethyläthergalloyl]-d-glucose (Syst. No. 2451).

Monogalloyl-d-fructose $C_{13}H_{16}O_{10}$ = $(HO)_3C_6H_2\cdot CO_2\cdot C_6H_{11}O_5$. *B.* Durch Einw. von 0,5 n-Schwefelsäure auf Galloyl-diacetonfructose (Syst. No. 3030) bei 70° (E. FISCHER, NOTH, *C.* **1917** I, 492; *B.* **51**, 350). — Nadeln (aus Propylalkohol). Schmeckt schwach bitter. Sintert bei 110°; schäumt bei 150—155° auf. Leicht löslich in Wasser, löslich in kaltem Alkohol und Pyridin, schwer löslich in Aceton und Benzol, fast unlöslich in Äther, Petroläther und Chloroform. $[\alpha]_D^{18}$: —80,4° (in Wasser; p = 4,7). Reagiert in wäßr. Lösung gegen Lackmus neutral. — Reduziert FEHLINGsche Lösung beim Erwärmen stark. Gibt in wäßr. Lösung mit Ferrichlorid eine starke Blaufärbung. Arsensäure erzeugt in konzentrierter alkoholischer Lösung eine Gallerte.

Trimethyläthergallussäure-[3-carbomethoxy-phenylester], „Trimethylgalloyl-[m-oxy-benzoesäuremethylester]“ $C_{18}H_{18}O_7$ = $(CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-benzoesäuremethylester und Trimethyläther-gallussäurechlorid in Äther in Gegenwart von Natronlauge (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **87**, 414). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 143—144°. Schwer löslich in Äther, leicht in heißem Alkohol und in Benzol, fast unlöslich in Petroläther.

Gallussäure-[4-carboxy-phenylester], Galloyl-[p-oxy-benzoesäure] $C_{14}H_{10}O_7$ = $(HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 486)*. *B.* Durch Verseifung von Triacetylgalloyl-[p-oxy-benzoesäure] (s. u.) mit Ammoniak im Wasserstoff-Strom in der Kälte oder mit Salzsäure in warmem Eisessig (E. FISCHER, KADISADÉ, *B.* **52**, 76).

3.5-Dimethyläther-gallussäure-[4-carboxy-phenylester], Syringoyl-[p-oxy-benzoesäure] $C_{16}H_{14}O_7$ = $(CH_3\cdot O)_2(HO)C_6H_2\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Carbomethoxysyringoyl-[p-oxy-benzoesäure] (s. u.) beim Auflösen in 1n-Ammoniak (LEPSIUS, *A.* **406**, 20). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 208° (korr.). Leicht löslich in Aceton und Pyridin. Die alkoh. Lösung wird durch Ferrichlorid tiefgrün gefärbt.

Trimethyläthergallussäure-[4-carbomethoxy-phenylester], „Trimethylgalloyl-[p-oxy-benzoesäuremethylester]“ $C_{18}H_{18}O_7$ = $(CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln einer äther. Lösung von 4-Oxy-benzoesäuremethylester und Trimethyläthergallussäurechlorid mit Natronlauge (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **85**, 311). — Krystalle (aus Benzol und Petroläther). F: 109—110°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Äther, schwer in kaltem Petroläther.

Triacetylgallussäure-[4-carboxy-phenylester], Triacetylgalloyl-[p-oxy-benzoesäure] $C_{20}H_{16}O_{10}$ = $(CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln von 4-Oxy-benzoesäure mit Triacetylgalloylchlorid in Äther und 1 n-Natronlauge (E. FISCHER, KADISADÉ, *B.* **52**, 76). — Blättchen (aus Alkohol). F: 172—173° (korr.) Leicht löslich in Chloroform und Aceton, schwer in Benzol und Äther, sehr wenig in Wasser. — Bei der Verseifung mit Ammoniak in der Kälte oder mit Salzsäure in warmem Eisessig entsteht Gallussäure-[4-carboxy-phenylester].

3.5-Dimethyläther-O⁴-carbomethoxy-gallussäure-[4-carboxy-phenylester], Carbomethoxysyringoyl-[p-oxy-benzoesäure] $C_{18}H_{16}O_9$ = $(CH_3\cdot O_2C\cdot O)(CH_3\cdot O)_2C_6H_2\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Carbomethoxysyringoylchlorid und 4-Oxy-benzoesäure in Äther in Gegenwart von Natronlauge (LEPSIUS, *A.* **406**, 19). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 203° (korr.). — Wird durch 1 n-Ammoniak zu Syringoyl-[p-oxy-benzoesäure] verseift.

Chlorid, Carbomethoxysyringoyl-[p-oxy-benzoylchlorid] $C_{18}H_{15}O_8Cl$ = $(CH_3 \cdot O_2C \cdot O)(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Aus der vorstehenden Säure und Phosphorpentachlorid (LEPSIUS, *A.* **406**, 19). — Nadeln (aus Ligroin). F: 150—151° (korr.). Leicht löslich in Äther und Benzol.

Trimethyläthergallussäure-[3-carbomethoxy-naphthyl-(2)-ester], „3-Trimethylgalloyloxy-naphthoesäure-(2)-methylester" $C_{22}H_{20}O_7$ = $(CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von Trimethyläthergallussäurechlorid und 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester in Äther mit verd. Natronlauge (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **87**, 414). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 149—150°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in kaltem Ligroin.

Trimethyläthergallussäure-[2-methoxy-4-carbomethoxy-phenylester], „Trimethylgalloyl-[vanillinsäuremethylester]" $C_{19}H_{20}O_8$ = $(CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Vanillinsäuremethylester und Trimethyläther-gallussäurechlorid in Äther beim Schütteln mit Natronlauge (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **85**, 312). — Nadeln (aus Benzol). F: 131—132°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Äther, sehr wenig löslich in Ligroin.

Gallussäure-[5.6-dioxy-3-carboxy-phenylester], O³-Galloyl-gallussäure, m-Digallussäure $C_{14}H_{10}O_9$ = $(HO)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot CO_2H$ *(S. 486)*. *B.* Aus Pentaacetyl-p-digallussäure (S. 248) durch Behandeln mit verd. Ammoniak unter Ausschluß von Luft in der Kälte (E. FISCHER, BERGMANN, LIPSCHITZ, *B.* **51**, 61). Man läßt auf Carbonylgallussäure (Syst. No. 2901) Tricarbomethoxygalloylchlorid in Aceton in Gegenwart von Kalilauge einwirken und verseift das Reaktionsprodukt mit 1 n-Natronlauge im Wasserstoff-Strom (FI., FREUDENBERG, *B.* **46**, 1125). — Krystallwasser-Gehalt: FI., FR., *A.* **384**, 243; *B.* **46**, 1126; FI., B., L. Sintert von 260° (korr.) an. F: 280° (korr.) (Zers.) (FI., FR., *B.* **46**, 1126). Löslich in Methanol, Äthylalkohol und Aceton, schwer in Äther und Eisessig (FI. FR.). Löslich in 1860—1900 Tln. Wasser von 25°, in 50—60 Tln. siedenden Wassers (FI., B., L.). — Die wäßr. Lösung gibt mit Kaliumcyanid eine Rosafärbung, die allmählich verschwindet, aber beim Schütteln der Lösung wiederkehrt (FI., FR.). Liefert amorphe Niederschläge mit Zinkacetat, Kupferacetat und Bleiacetat (FI., B., L.).

Gallussäure-[5.6-dioxy-3-carbomethoxy-phenylester], m-Digallussäure-methylester $C_{15}H_{12}O_9$ = $(HO)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Pentaacetyl-m-digallussäuremethylester oder Pentaacetyl-p-digallussäuremethylester bei der Einw. von Ammoniak in wäßr. Aceton in der Kälte im Wasserstoff-Strom (E. FISCHER, BERGMANN, LIPSCHITZ, *B.* **51**, 64). — Wasserhaltige Nadeln oder Platten (aus verd. Methanol oder Wasser). F: ca. 175° (Aufschäumen). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Benzol, Chloroform und Petroläther. — Gibt in alkoh. Lösung mit Ferrichlorid eine schwarzblaue Färbung. Fällt eine wäßr. Leimlösung. Arsensäure erzeugt in alkoh. Lösung eine Gallerte.

3.5-Dimethyläther-gallussäure-[2.6-dimethoxy-4-carboxy-phenylester], Disyringasäure $C_{18}H_{18}O_9$ = $(CH_3 \cdot O)_2(HO)C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Carbomethoxy-disyringasäure (S. 248) durch Auflösen in 1 n-Ammoniak (LEPSIUS, *A.* **406**, 18). — Nadeln (aus Aceton). F: 260° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Pyridin, schwer in Benzol, Chloroform, Ligroin und Wasser. Die alkoh. Lösung wird durch Ferrichlorid tiefgrün gefärbt. — $NH_4C_{18}H_{17}O_9$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in wäßr. Ammoniak.

Pentamethyläther-m-digallussäure $C_{19}H_{20}O_9$ = $(CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.4-Dimethyläther-gallussäure und Trimethyläthergallussäurechlorid in wäßr.-acetonischer Natronlauge bei —10° (E. FISCHER, FREUDENBERG, *B.* **45**, 2718). — Platten (aus Essigester). F: 194—195° (korr.). Fast unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Ligroin, leicht in heißem Eisessig und siedendem Chloroform.

Trimethyläthergallussäure-[2.6-dimethoxy-4-carboxy-phenylester], Pentamethyläther-p-digallussäure, Trimethylgalloyl-syringasäure $C_{19}H_{20}O_9$ = $(CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Trimethyläthergallussäurechlorid und Syringasäure in wäßr.-acetonischer Natronlauge in der Kälte (E. FISCHER, FREUDENBERG, *B.* **46**, 1130). — Blättchen (aus wäßr. Aceton oder Chloroform). F: 221—222° (korr.).

Pentamethyläther-m-digallussäuremethylester $C_{20}H_{22}O_9$ = $(CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus m-Digallussäure und Diazomethan in Chloroform (E. FISCHER, FREUDENBERG, *B.* **46**, 1127). Aus Pentamethyläther-m-digallussäurechlorid und Methanol (F., F., *B.* **45**, 2720). Beim Schütteln von 3.4-Dimethyläther-gallussäuremethylester und Trimethyläthergallussäurechlorid in Äther mit verd. Natronlauge (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **85**, 310). — Nadeln (aus Petroläther), Spieße (aus Methanol). F: 127—128° (M.), 129—130° (korr.) (F., F., *B.* **45**, 2721). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Petroläther (M.).

Pentamethyläther-p-digallussäuremethylester $C_{20}H_{22}O_9$ = $(CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Pentamethyläther-p-digallussäure und Diazomethan in Äther + Chloroform (E. FISCHER, FREUDENBERG, *B.* **46**, 1130). Beim Schütteln einer Lösung von Syringasäuremethylester in verd. Natronlauge mit einer äther. Lösung von Trimethyläthergallussäurechlorid (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **84**, 142). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther), Krystalle (aus Methanol). F: 173—174° (M., *J. pr.* [2] **87**, 415), 172—173° (korr.) (F., F.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin (M., *J. pr.* [2] **84**, 142).

Pentaacetyl-m-digallussäure $C_{24}H_{20}O_{14}$ = $(CH_3 \cdot CO \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$ *(S. 487)*. *B.* Aus m-Digallussäure und Acetanhydrid bei 100—105° (E. FISCHER, FREUDENBERG, *B.* **46**, 1127; FI., BERGMANN, LIPSCHITZ, *B.* **51**, 62). — Krystalle (aus Eisessig). F: 204—205° (korr.) (F., B., L.). Leicht löslich in Chloroform, Aceton und warmem Alkohol, sehr wenig in heißem Benzol, fast unlöslich in Petroläther und Wasser (F., B., L.). — Gibt mit Benzoylchlorid und Kaliumcyanid in Wasser 3.4-Diacetyl-5-benzoyl-gallussäure und eine Verbindung, die mit konz. Salzsäure Galloylameisensäure liefert (FRANCIS, NIERENSTEIN, *A.* **382**, 207).

Pentaacetyl-p-digallussäure $C_{24}H_{20}O_{14}$ = $(CH_3 \cdot CO \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.5-Diacetyl-gallussäure und Triacetylgallussäurechlorid in wäßr. Aceton in Gegenwart von Natriumhydroxyd oder Kaliumbicarbonat in der Kälte (E. FISCHER, BERGMANN, LIPSCHITZ, *B.* **51**, 59). — Nadeln (aus Methanol oder Alkohol). F: 202—203° (korr.). Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Chloroform, fast unlöslich in Petroläther und in Wasser. — Liefert mit kaltem verdünntem Ammoniak unter Ausschluß von Luft m-Digallussäure.

Pentaacetyl-m-digallussäuremethylester $C_{25}H_{22}O_{14}$ = $(CH_3 \cdot CO \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Pentaacetyl-m-digallussäure und Diazomethan in Aceton + Äther (E. FISCHER, BERGMANN, LIPSCHITZ, *B.* **51**, 63). Aus m-Digallussäuremethylester und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin (F., B., L., *B.* **51**, 65). — Platten (aus Methanol). F: 167—168° (korr.). Leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwer in Alkohol, sehr wenig löslich in Äther, fast unlöslich in Petroläther und Wasser.

Pentaacetyl-p-digallussäuremethylester $C_{25}H_{22}O_{14}$ = $(CH_3 \cdot CO \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Pentaacetyl-p-digallussäure und Diazomethan in Aceton + Äther (E. FISCHER, BERGMANN, LIPSCHITZ, *B.* **51**, 60). Aus Pentaacetyl-p-digallussäurechlorid und Methanol (F., B., L., *B.* **51**, 61). — Prismen (aus wäßr. Aceton oder aus Methanol). F: 192—193° (korr.). Leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwer in Alkohol, sehr wenig löslich in Äther, Petroläther und Wasser. — Liefert mit Ammoniak in wäßr. Aceton in der Kälte im Wasserstoff-Strom m-Digallussäure-methylester.

3.5-Dimethyläther-O⁴-carbomethoxy-gallussäure-[2.6-dimethoxy-4-carboxy-phenylester], Carbomethoxy-di-syringasäure $C_{20}H_{20}O_{11}$ = $(CH_3 \cdot O_2C \cdot O)(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Carbomethoxysyringoylchlorid und Syringasäure bei Gegenwart von Natronlauge in Äther + Benzol im Wasserstoffstrom (LEPSIUS, *A.* **406**, 17). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 223—224° (korr.). Leicht löslich in Aceton, Alkohol und Pyridin. — Wird durch 1 n-Ammoniak zu Disyringasäure verseift.

[3.4.5-Trimethoxy-benzoesäure]-anhydrid, Trimethyläthergallussäureanhydrid $C_{20}H_{22}O_9$ = $(CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Trimethyläther-gallussäurechlorid durch Einw. von 1 Mol Alkalilauge in Pyridin bei 0° (HERZOG, BUDY, *B.* **44**, 1584). Aus Trimethyläthergallussäurechlorid und Trimethyläthergallussäure in Gegenwart von Chinolin in Chloroform (E. FISCHER, FREUDENBERG, *B.* **46**, 1128). — Nadeln (aus heißem Eisessig). F: 160—161° (korr.). Unlöslich in Wasser. Verhältnismäßig beständig gegen Alkalien.

[3.4.5-Triacetoxy-benzoesäure]-anhydrid, Triacetylgallussäureanhydrid $C_{26}H_{22}O_{15}$ = $(CH_3 \cdot CO \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Gallussäure und Essigsäureanhydrid in Gegenwart eines großen Überschusses von wasserfreiem Zinkchlorid, neben Triacetylgallussäure (E. FISCHER, BERGMANN, LIPSCHITZ, *B.* **51**, 53 Anm. 2). — Krystalle (aus Aceton + Petroläther). F: 175—176° (korr.).

[3.4.5-Tribenzoyloxy-benzoesäure]-anhydrid, Tribenzoylgallussäureanhydrid $C_{56}H_{34}O_{15}$ = $(C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_3$. *B.* Aus Tribenzoylgallussäurechlorid und Tribenzoylgallussäure in Gegenwart von Chinolin in Chloroform (E. FISCHER, FREUDENBERG, *B.* **46**, 1132). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 195—196° (korr.). Leicht löslich in Benzol, Aceton und Chloroform, schwer in Alkohol und Äther, sehr wenig in Petroläther. Wird durch mehrstündiges Kochen mit Alkohol zersetzt.

[Trimethyläther-gallussäure]-[pentamethyläther-m-digallussäure]-anhydrid $C_{30}H_{30}O_{13}$ = $(CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Pentamethyläther-m-digallussäure und Trimethyläthergallussäurechlorid in Gegenwart von

Chinolin in Chloroform (E. FISCHER, FREUDENBERG, *B.* **46**, 1129). In geringer Menge aus 3.4-Dimethyläther-gallussäure und Trimethyläthergallussäurechlorid in wäßrig-acetonischer Natronlauge (F., F., *B.* **45**, 2718; **46**, 1118, 1129). — Krystalle (aus Benzol + Äther). F: 165—166° (korr.) (F., F., *B.* **46**, 1129).

3.4.5-Trimethoxy-benzoylchlorid, Trimethyläthergallussäurechlorid $C_{10}H_{11}O_4Cl = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot COCl$ *(S. 487)*. Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 80° (E. FISCHER, FREUDENBERG, *B.* **45**, 2718). — Liefert beim Hydrieren in siedendem Toluol in Gegenwart von fein verteiltem Palladium 3.4.5-Trimethoxy-benzaldehyd, Pyrogalloltrimethyläther und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 106—107° (SPÄTH, *M.* **40**, 142). Gibt mit 3.4-Dimethyläthergallussäure Pentamethyläther-m-digallussäure und [Trimethyläther-gallussäure]-[pentamethyläther-m-digallussäure]-anhydrid (F., F., *B.* **45**, 2718; **46**, 1129). Weitere Kondensationen mit Gallussäureäthern: F., F., *B.* **46**, 1128, 1130.

3.4.5-Triacetoxy-benzoylchlorid, Triacetylgallussäurechlorid, Triacetylgalloylchlorid $C_{13}H_{11}O_7Cl = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot COCl$. *B.* Aus Triacetylgallussäure und Phosphorpentachlorid ohne Lösungsmittel (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* **51**, 596), in Chloroform (E. FISCHER, BERGMANN, *C.* **1916** II, 132) oder in Tetrachlorkohlenstoff (F., B., LIPSCHITZ, *B.* **51**, 55). — Nadeln (aus Xylol oder Tetrachlorkohlenstoff). F: 106—107° (korr.) (F., B., L.), 105—106° (R., Z.). Verwittert unter Abgabe von Essigsäure (R., Z.). Fast unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer in kaltem Xylol, leicht löslich in Alkohol und Chloroform (R., Z.); leicht löslich in Chloroform, löslich in warmem Äther, ziemlich schwer löslich in Petroläther (F., B., L.). — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in siedendem Xylol 3.4.5-Triacetoxy-benzaldehyd (R., Z.).

3.4.5-Tribenzoyloxy-benzoylchlorid, Tribenzoylgallussäurechlorid, Tribenzoylgalloylchlorid $C_{28}H_{17}O_7Cl = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot COCl$. *B.* Aus Tribenzoylgallussäure und Phosphorpentachlorid in Chloroform (E. FISCHER, FREUDENBERG, *B.* **46**, 1131). — Krystalle (aus Tetrachlormethan). F: 124—126° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, sehr wenig in Äther und Petroläther.

3.5-Dimethoxy-4-[carbomethoxy-oxy]-benzoylchlorid, Carbomethoxysyringoylchlorid $C_{11}H_{11}O_6Cl = (CH_3\cdot O_2C\cdot O)(CH_3\cdot O)_2C_6H_2\cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen von Carbomethoxysyringasäure mit Phosphorpentachlorid (LEPSIUS, *A.* **406**, 16). — Nadeln (aus Ligroin). F: 123—124° (korr.). Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwerer in Tetrachlormethan und Ligroin.

3.5-Dimethoxy-4-[carbäthoxy-oxy]-benzoylchlorid, Carbäthoxysyringoylchlorid $C_{12}H_{13}O_6Cl = (C_2H_5\cdot O_2C\cdot O)(CH_3\cdot O)_2C_6H_2\cdot COCl$. *B.* Aus Carbäthoxysyringasäure und Phosphorpentachlorid (LEPSIUS, *A.* **406**, 17). — Nadeln (aus Ligroin). F: 75°.

3.4.5-Tris-[carbomethoxy-oxy]-benzoylchlorid, Tricarbomethoxygalloylchlorid $C_{13}H_{11}O_{10}Cl = (CH_3\cdot O_2C\cdot O)_3C_6H_2\cdot COCl$ *(S. 487)*. Zur Darstellung vgl. E. FISCHER, FREUDENBERG, *B.* **46**, 925. — Krystalle (aus Tetrachlormethan). F: 91—92° (korr.) (F., F.). — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in siedendem Xylol 3.4.5-Tris-[carbomethoxy-oxy]-benzaldehyd; in Cumol entsteht daneben eine Verbindung vom Schmelzpunkt 74—75° (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* **51**, 595).

3.5-Dimethoxy-4-[4-(carbomethoxy-oxy)-benzoyloxy]-benzoylchlorid, [4-(Carbomethoxy-oxy)-benzoyl]-syringoylchlorid $C_{18}H_{15}O_8Cl = (CH_3\cdot O_2C\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)_2C_6H_2\cdot COCl$. *B.* Aus [4-(Carbomethoxy-oxy)-benzoyl]-syringasäure und Phosphorpentachlorid (LEPSIUS, *A.* **406**, 21). — Nadeln. F: 138° (korr.). Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform.

Pentamethyläther-m-digallussäurechlorid, Pentamethyläther-m-digalloylchlorid $C_{19}H_{19}O_8Cl = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot COCl$. *B.* Aus Pentamethyläther-m-digallussäure und Phosphorpentachlorid in Chloroform (E. FISCHER, FREUDENBERG, *B.* **45**, 2719). — Tafeln (aus Tetrachlormethan). Sintert etwas oberhalb 100°; F: 110—111° (korr.). — Kondensation mit α- und mit β-Glucose: F., F., *B.* **45**, 2720, 2722.

Pentaacetyl-m-digallussäurechlorid, Pentaacetyl-m-digalloylchlorid $C_{24}H_{19}O_{13}Cl = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2\cdot COCl$. *B.* Aus Pentaacetyl-m-digallussäure und Phosphorpentachlorid in Chloroform (E. FISCHER, BERGMANN, *B.* **51**, 1767). — Platten (aus Benzol). F: 180° (korr.). Ziemlich leicht löslich in warmem Chloroform, sehr wenig in Petroläther. — Kondensation mit α- und mit β-Glucose: F., B., *B.* **51**, 1768, 1774.

Pentaacetyl-p-digallussäurechlorid, Pentaacetyl-p-digalloylchlorid $C_{24}H_{19}O_{13}Cl = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2\cdot COCl$. *B.* Aus Pentaacetyl-p-digallussäure und Phosphorpentachlorid in Chloroform (E. FISCHER, BERGMANN, LIPSCHITZ, *B.* **51**, 61). — Nicht rein dargestellt. Krystalle (aus Chloroform + Tetrachlorkohlenstoff). F: 164—167° (korr.).

Gallussäureamid, Gallamid $C_7H_7O_4N = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 487)*. *B.* Entsteht anscheinend beim Erwärmen von acetyliertem Tannin mit alkoh. Ammoniak (NIERENSTEIN, *B.* **43**, 1689; **45**, 533; MANNING, N., *B.* **45**, 1550). — F: 244—245° (M., N.). — Bildung von Oxazinfarbstoffen aus Gallamid und p-Chinon-bis-chlorimid: Chem. Fabr. SANDOZ, D.R.P. 257833; *C.* **1913** I, 1315; *Frdl.* **11**, 261; aus Gallamid und p-Nitroso-phenol: BAYER & Co., D.R.P. 240521; *C.* **1911** II, 1753; *Frdl.* **10**, 275; aus Gallamid und 4-Nitroso-m-kresol: B. & Co., D. R. P. 241615; *C.* **1912** I, 180; *Frdl.* **10**, 273; aus Gallamid und 4-Amino-phenol bei der Einw. von Braunstein sowie aus Gallamid und 4-Benzolazo-phenol in siedender Ameisensäure: B. & Co., D. R. P. 241931; *C.* **1912** I, 303; *Frdl.* **10**, 274.

Galloylaminoessigsäure, Galloylglycin $C_9H_9O_6N = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Tricarbomethoxygalloyl-glycin durch Behandlung mit Wasser und Pyridin bei 40° (NIERENSTEIN, *Biochem. J.* **9**, 242). — Würfelförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 282—283°. — Wird durch verd. Salzsäure in Gallussäure und Glykokoll gespalten. Gibt bei der Einw. von Penicillium Ellagsäure.

Galloyl-l-leucin $C_{13}H_{17}O_6N = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *V.* Im Gallenwachs von Knoppern (NIERENSTEIN, *H.* **92**, 53). — Nadeln (aus Alkohol). F: 234° bis 238° (Zers.). $[\alpha]_D^{18}$: —57,4° (in Alkohol; c = 0,36). — Gibt beim Erhitzen mit 10%iger Salzsäure im Rohr Gallussäure und dl-Leucin.

3.4.5-Trimethoxy-benzamid, Trimethyläthergallussäureamid $C_{10}H_{13}O_4N = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 488)*. *B.* Aus Trimethyläthergallussäurechlorid und konzentriertem wäßrigem Ammoniak (HARDING, *Soc.* **99**, 1593). — Liefert mit Natriumhypochlorit 5-Amino-pyrogallol-trimethyläther (GRAEBE, SUTER, *A.* **340**, 224; H.). Gibt mit Phosphorpentachlorid und etwas Benzol auf dem Wasserbad 3.4.5-Trimethoxy-benzonitril (H., *Soc.* **105**, 2795).

3.5-Dimethoxy-4-äthoxy-benzamid, Äthyläthersyringasäureamid $C_{11}H_{15}O_4N = (C_2H_5\cdot O)(CH_3\cdot O)_2C_6H_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man behandelt Äthyläthersyringasäure mit Phosphorpentachlorid, löst das entstandene Äthyläthersyringasäurechlorid in Äther und leitet Ammoniak ein (BOGERT, EHRLICH, *Am. Soc.* **41**, 802). — Blättchen (aus Wasser). F: 154—155° (korr.). Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer in Äther, Benzol und siedendem Ligroin. — Liefert mit Natriumhypochlorit-Lösung 5-Amino-pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-äthyläther.

3.4.5-Triacetoxy-benzamid, $O^3.O^4.O^5$-Triacetyl-gallamid $C_{13}H_{13}O_7N = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 488)*. *B.* Aus Gallamid und Acetanhydrid in Pyridin in der Kälte (E. FISCHER, NOURI, *B.* **50**, 621). — Liefert mit Phosphoroxychlorid bei 75—80° Triacetylgallussäurenitril.

Tricarbomethoxygalloylglycin $C_{15}H_{15}O_{12}N = (CH_3\cdot O_2C\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von Glykokoll in Kalilauge mit einer äther. Lösung von Tricarbomethoxygalloylchlorid (NIERENSTEIN, *Biochem. J.* **9**, 242). — Nadeln (aus Alkohol). F: 202—204° (Zers.). Löslich in Aceton und Essigester. — Gibt durch Behandlung mit Wasser und Pyridin Galloylglycin (s. o.).

Gallussäurenitril, Gallonitril, 5-Cyan-pyrogallol $C_7H_5O_3N = (HO)_3C_6H_2\cdot CN$. *B.* Aus Triacetylgallussäurenitril durch Verseifung mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei 0° in Stickstoff-Atmosphäre (E. FISCHER, NOURI, *B.* **50**, 622). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 223° (korr.) zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, sehr schwer in Chloroform. — Die alkoh. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine blauviolette Färbung.

3.4.5-Trimethoxy-benzonitril, Trimethyläthergallussäurenitril $C_{10}H_{11}O_3N = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CN$ *(S. 488)*. *B.* Aus Trimethyläthergallussäureamid durch Einw. von Phosphorpentachlorid in Gegenwart von wenig Benzol auf dem Wasserbad (HARDING, *Soc.* **105**, 2795). — Krystalle (aus Methanol). F: 93°. — Liefert bei 18-stündigem Erhitzen mit Methylmagnesiumjodid in Äther + Benzol die Verbindung $C_{21}H_{22}O_7N_2$ (s. u.) und wenig 3.4.5-Trimethoxy-acetophenon.

Verbindung $C_{21}H_{22}O_7N_2$. *B.* Aus Trimethyläthergallussäurenitril bei 18-stündigem Erhitzen mit Methylmagnesiumjodid in Äther + Benzol (HARDING, *Soc.* **105**, 2799). — Prismen (aus Benzol). F: 125—126°. Reagiert sauer gegenüber Phenolphthalein. Löslich in Sodalösung.

3.4.5-Triacetoxy-benzonitril, Triacetylgallussäurenitril $C_{13}H_{11}O_6N = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot CN$. *B.* Aus 3.4.5-Triacetoxy-benzamid durch Einw. von Phosphoroxychlorid bei 75—80° (E. FISCHER, NOURI, *B.* **50**, 622). — Nadeln oder Prismen (aus verd. Alkohol). F: 129—130° (korr.). Leicht löslich in Aceton, Chloroform, warmem Alkohol und warmem Benzol, ziemlich schwer in Äther.

Substitutionsprodukte der Gallussäure.

2.6-Dichlor-3.4.5-trioxy-benzoesäure, Dichlorgallussäure $C_7H_4O_5Cl_2 = (HO)_3C_6Cl_2 \cdot CO_2H$ *(S. 489).* Vgl. dazu LAMI, *C.* **1915** I, 530.

2-Brom-3.4.5-trioxy-benzoesäure, Bromgallussäure $C_7H_5O_5Br = (HO)_3C_6HBr \cdot CO_2H$ *(S. 489).* Spaltet beim Kochen mit Wasser allmählich Kohlensäure ab (v. HEMMELMAYR, *M.* **32**, 790; **34**, 377).

2-Brom-4-oxy-3.5-dimethoxy-benzoesäuremethylester, Bromsyringasäuremethylester $C_{10}H_{11}O_5Br = (CH_3 \cdot O)_2(HO)C_6HBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Syringasäuremethylester und Brom in Acetanhydrid in der Kälte (BOGERT, PLAUT, *Am. Soc.* **37**, 2729). Beim Erhitzen von Trimethylätherbromgallussäuremethylester mit $48^0/_0$iger Bromwasserstoffsäure (B., P.). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 89° (korr.). Löslich in Äther und Benzol, unlöslich in kaltem Wasser.

2-Brom-3.4.5-trimethoxy-benzoesäuremethylester, Trimethylätherbromgallussäuremethylester $C_{11}H_{13}O_5Br = (CH_3 \cdot O)_3C_6HBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 489). B.* Aus Trimethyläthergallussäuremethylester und Brom in Acetanhydrid (BOGERT, PLAUT, *Am. Soc.* **37**, 2726). — Farblose Prismen (aus Äther). F: 90° (korr.). — Gibt beim Erhitzen mit $48^0/_0$iger Bromwasserstoffsäure die vorstehende Verbindung.

2.6-Dibrom-3.4.5-trioxy-benzoesäure, Dibromgallussäure $C_7H_4O_5Br_2 = (HO)_3C_6Br_2 \cdot CO_2H$ *(S. 490).* Spaltet beim Kochen mit Wasser Kohlensäure ab (v. HEMMELMAYR, *M.* **32**, 790; **34**, 378).

2.6-Dibrom-3.4.5-trioxy-benzoesäuremethylester, Dibromgallussäuremethylester $C_8H_6O_5Br_2 = (HO)_3C_6Br_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 491).* Krystalle mit 0,5 H_2O oder 1 H_2O. F: 160—161° (SCHWENK, *J. pr.* [2] **90**, 59).

2.6-Dibrom-3.4.5-triacetoxy-benzoesäuremethylester, Triacetyldibromgallussäuremethylester $C_{14}H_{12}O_8Br_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_3C_6Br_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 491). B.* Aus Dibromgallussäuremethylester beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (SCHWENK, *J. pr.* [2] **90**, 60). — Rauten. F: 150—152°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser und Äther. — Alkalilauge löst allmählich geringe Mengen unter Rotfärbung.

2.6-Dijod-3.4.5-trioxy-benzoesäure, Dijodgallussäure $C_7H_4O_5I_2 = (HO)_3C_6I_2 \cdot CO_2H$. Vgl. darüber LAMI, *C.* **1915** I, 530.

2-Nitro-3.4.5-trimethoxy-benzoesäure, Trimethyläthernitrogallussäure $C_{10}H_{11}O_7N = (CH_3 \cdot O)_3C_6H(NO_2) \cdot CO_2H$ *(S. 491). B.* Aus Trimethyläthergallussäure bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,4), heißer verdünnter Salpetersäure oder Salpetersäure und Eisessig (HARDING, *Soc.* **99**, 1592, 1595). Aus Trimethyläthernitrogallussäuremethylester durch Erwärmen mit alkoh. Kalilauge (THOMS, SIEBELING, *B.* **44**, 2117). — Prismen (aus Benzol). F: 163—164° (TH., S.; H.). Schwer löslich in Ligroin (TH., S.). — Wird am Licht gelb bis braun (TH., S.). Spaltet beim Erhitzen auf 190—220° im Wasserstoffstrom Kohlensäure ab (TH., S.). Liefert beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure 4.5-Dinitro-pyrogalloltrimethyläther (TH., S.). — $AgC_{10}H_{10}O_7N$. Gelbliche Krystalle (aus Wasser) (TH., S.). — $Ba(C_{10}H_{10}O_7N)_2$. Sehr leicht löslich in Wasser.

2-Nitro-4-oxy-3.5-dimethoxy-benzoesäuremethylester, Nitrosyringasäuremethylester $C_{10}H_{11}O_7N = (CH_3 \cdot O)_2(HO)C_6H(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Syringasäuremethylester und schwach rauchender Salpetersäure in Acetanhydrid unterhalb 0° (BOGERT, PLAUT, *Am. Soc.* **37**, 2730). Beim Erhitzen von 2-Nitro-3.4.5-trimethoxy-benzoesäuremethylester mit $48^0/_0$iger Bromwasserstoffsäure (B., P.). — Gelbliche Krystalle (aus Benzol oder Alkohol). F: 68,3° (korr.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2-Amino-4-oxy-3.5-dimethoxy-benzoesäuremethylester.

2-Nitro-3.4.5-trimethoxy-benzoesäuremethylester, Trimethyläthernitrogallussäuremethylester $C_{11}H_{13}O_7N = (CH_3 \cdot O)_3C_6H(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 491). B.* Aus Trimethyläthergallussäuremethylester und schwach rauchender Salpetersäure in Acetanhydrid (BOGERT, PLAUT, *Am. Soc.* **37**, 2727; vgl. THOMS, SIEBELING, *B.* **44**, 2116). — Hellgelbe Prismen (aus Ligroin). F: 67,3° (korr.) (B., P.). — Gibt beim Erhitzen mit $48^0/_0$iger Bromwasserstoffsäure die vorstehende Verbindung (B., P.).

2-Nitro-4-oxy-3.5-dimethoxy-benzoesäureäthylester, Nitrosyringasäureäthylester $C_{11}H_{13}O_7N = (CH_3 \cdot O)_2(HO)C_6H(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Syringasäureäthylester und schwach rauchender Salpetersäure in Acetanhydrid unterhalb 0° (BOGERT, PLAUT, *Am. Soc.* **37**, 2731). — Fast farblose Nadeln (aus Ligroin). F: 74° (korr.). Löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol, unlöslich in Wasser.

2-Nitro-3.4.5-trimethoxy-benzamid, Trimethyläthernitrogallussäureamid $C_{10}H_{12}O_6N_2 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Behandeln von 2-Nitro-3.4.5-tri-

methoxy-benzoesäure mit Phosphorpentachlorid in Benzol und Eintragen des Reaktionsproduktes in konzentriertes wäßriges Ammoniak (HARDING, *Soc.* **99**, 1595). — Nadeln (aus Alkohol). F: 182—184°.

2.6-Dinitro-3.4.5-trimethoxy-benzoesäure, Trimethylätherdinitrogallussäure $C_{10}H_{10}O_9N_2 = (CH_3\cdot O)_3C_6(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Methylesters mit alkoh. Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur (THOMS, SIEBELING, *B.* **44**, 2119). — Nadeln (aus Benzol). F: 158—160°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwerer in Wasser, unlöslich in Ligroin. — Wird am Licht gelb. Spaltet beim Erhitzen auf 194° im Wasserstoff-Strom Kohlensäure ab unter Bildung von 4.6-Dinitro-pyrogallol-trimethyläther. Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure + rauchender Salpetersäure unterhalb 20° entsteht 4.5.6-Trinitro-pyrogallol-trimethyläther. — $AgC_{10}H_9O_9N_2$. Gelbe Nadeln. — $Ba(C_{10}H_9O_9N_2)_2$. Gelbliche Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser.

2.6-Dinitro-3.4.5-trimethoxy-benzoesäuremethylester, Trimethylätherdinitrogallussäuremethylester $C_{11}H_{12}O_9N_2 = (CH_3\cdot O)_3C_6(NO_2)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Trimethyläthergallussäuremethylester durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure und Eisessig (THOMS, SIEBELING, *B.* **44**, 2117). In geringer Ausbeute beim Kochen von Trimethylätherdinitrogallussäure mit methylalkoholischer Salzsäure (TH., S., *B.* **44**, 2120). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 111°. — Wird durch rauchende Salpetersäure nicht verändert, durch rauchende Salpetersäure + konz. Schwefelsäure völlig oxydiert.

2. Oxy-carbonsäuren $C_8H_8O_5$.

1. ***2.3.α-Trioxy-phenylessigsäure, 2.3-Dioxy-phenylglykolsäure, 2.3-Dioxy-mandelsäure*** $C_8H_8O_5$, s. nebenstehende Formel.

CH(OH)·CO_2H ·OH ·OH

α-Oxy-2.3-dimethoxy-phenylessigsäure, 2.3-Dimethoxy-mandelsäure $C_{10}H_{12}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen von 2.3-Dimethoxy-mandelsäurenitril mit Salzsäure (v. KRANNICHFELDT, *B.* **46**, 4024). — Prismen (aus Benzol). F: 93°. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine gelbe Färbung.

2.3-Dimethoxy-α-acetoxy-phenylessigsäure $C_{12}H_{14}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.3-Dimethoxy-mandelsäure und Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur (v. KRANNICHFELDT, *B.* **46**, 4024). — Tafeln (aus Xylol). F: 114°.

α-Oxy-2.3-dimethoxy-phenylessigsäurenitril, 2.3-Dimethoxy-mandelsäurenitril $C_{10}H_{11}O_3N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH(OH)\cdot CN$. *B.* Man stellt die Natriumbisulfit-Verbindung des 2.3-Dimethoxy-benzaldehyds dar und setzt sie mit konz. Kaliumcyanid-Lösung um (v. KRANNICHFELDT, *B.* **46**, 4023). — Tafeln und Prismen (aus Ligroin). F: 76° (v. KR.). — Färbt sich in feuchtem Zustand gelb (v. KR.). Zerfällt beim Erwärmen in Blausäure und 2.3-Dimethoxy-benzaldehyd (v. KR.). Liefert bei 5-stdg. Erhitzen mit der 5-fachen Menge Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf 100° 2-Oxy-3-methoxy-phenylessigsäure (MOSIMANN, TAMBOR, *B.* **49**, 1258; vgl. v. KR., *B.* **46**, 4024).

2. ***3.4.α-Trioxy-phenylessigsäure, 3.4-Dioxy-phenylglykolsäure, 3.4-Dioxy-mandelsäure*** $C_8H_8O_5$, s. nebenstehende Formel.

CH(OH)·CO_2H ·OH OH

3-Methoxy-4.α-bis-benzoyloxy-phenylessigsäurenitril $C_{23}H_{17}O_5N = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Beim Behandeln von Vanillin mit je 2 Mol Kaliumcyanid und Benzoylchlorid in Wasser (ALOY, RABAUT, *Bl.* [4] **11**, 390). — F: 146—147°. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Chloroform.

6-Nitro-α-oxy-3.4-dimethoxy-phenylessigsäure, 6-Nitro-3.4-dimethoxy-mandelsäure $C_{10}H_{11}O_7N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Man setzt 6-Nitro-veratrumaldehyd in Eisessig mit Kaliumcyanid um und erhitzt das so erhaltene Cyanhydrin mit konz. Salzsäure (ROBINSON, ROBINSON, *Soc.* **107**, 1755). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 169—172° (Zers.). Löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol, Chloroform, Äther und Essigester. — Beim Kochen der Lösung in Nitrobenzol entsteht 4.5.4'.5'-Tetramethoxy-azobenzol-dicarbonsäure-(2.2').

3. ***3.4.2¹-Trioxy-2-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 3.4-Dioxy-2-oxymethyl-benzoesäure*** $C_8H_8O_5$, s. nebenstehende Formel.

CO_2H ·CH_2·OH ·OH OH

3.4-Dimethoxy-2-oxymethyl-benzoesäure, Pseudomekoninsäure $C_{10}H_{12}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH_2\cdot OH)\cdot CO_2H$ (*S. 494*). *B.* Aus Tetrahydronarkotin (Syst. No. 4442) durch Oxydation mit Chromschwefelsäure oder

durch Behandeln des Jodmethylats in warmem Alkohol mit Silberoxyd und Kochen der Lösung mit konz. Kalilauge (FINZI, FREUND, *B.* **45**, 2330, 2332). — Schmilzt unter Aufschäumen bei 131,5°.

3. Oxy-carbonsäuren $C_9H_{10}O_5$.

1. *β-[2.3.4-Trioxy-phenyl]-propionsäure, 2.3.4-Trioxy-hydrozimtsäure* $C_9H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel.

$CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Benzolring mit ·OH, ·OH, OH)

β-[2.3.4-Trimethoxy-phenyl]-propionsäure $C_{12}H_{16}O_5 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man kondensiert 2.3.4-Trimethoxy-benzaldehyd und Essigester mit Natrium, verseift mit methylalkoholischer Natronlauge und reduziert das Reaktionsprodukt mit Natriumamalgam (BARGER, EWINS, *Soc.* **97**, 2259). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 76°. Kp_2: 200—203°.

β-[2.3.4-Trimethoxy-phenyl]-propionsäureäthylester $C_{14}H_{20}O_5 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen der vorangehenden Verbindung mit alkoh. Salzsäure (BARGER, EWINS, *Soc.* **97**, 2259). — Kp_{20}: 200—201°.

β-[2.3.4-Trimethoxy-phenyl]-propionsäurehydrazid $C_{12}H_{18}O_4N_2 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Hydrazinhydrat (BARGER, EWINS, *Soc.* **97**, 2260). — $C_{12}H_{18}O_4N_2$ + HCl. Tafeln (aus Alkohol). F: 155°. Reduziert ammoniakalische Silbersalz-Lösung in der Kälte, FEHLINGsche Lösung in der Siedehitze. Überführung in 2.3.4-Trioxy-β-phenäthylamin: B., E.

2. *β-[2.4.5-Trioxy-phenyl]-propionsäure, 2.4.5-Trioxy-hydrozimtsäure* $C_9H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel.

$CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Benzolring mit ·OH, HO·, OH)

β-[2.4-Dioxy-5-methoxy-phenyl]-propionsäure $C_{10}H_{12}O_5 = (CH_3\cdot O)(HO)_2C_6H_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von 2.4-Dioxy-5-methoxy-zimtsäure mit Natriumamalgam in verd. Methanol + Essigsäure (MOORE, *Soc.* **99**, 1047). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 68—69°. — Geht bei der Destillation unter vermindertem Druck in das Lacton (Syst. No. 2531) über. Bei der Einw. von Acetanhydrid entsteht das Lacton der β-[2-Oxy-5-methoxy-4-acetoxy-phenyl]-propionsäure.

β-[2.4.5-Trimethoxy-phenyl]-propionsäure $C_{12}H_{16}O_5 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-[2.4-Dioxy-5-methoxy-phenyl]-propionsäure beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Kalilauge (MOORE, *Soc.* **99**, 1048). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 74—76°. Schmilzt wasserfrei bei 95—96°.

β-[2.4.5-Trimethoxy-phenyl]-propionsäuremethylester $C_{13}H_{18}O_5 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit Chlorwasserstoff in Methanol (MOORE, *Soc.* **99**, 1048). — Nadeln (aus Methanol oder Wasser). F: 54°.

3. *3.4-Dioxy-2-oxymethyl-phenylessigsäure* $C_9H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel.

$CH_2\cdot CO_2H$ (Benzolring mit ·$CH_2\cdot OH$, ·OH, OH)

3.4-Dimethoxy-2-oxymethyl-phenylessigsäure $C_{11}H_{14}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 3.4-Dimethoxy-2-oxymethyl-phenylacetaldehyd oder von α-Isoberberidol (= 3.4-Dimethoxy-4'.5'-methylendioxy-2-oxymethyl-2'-vinyl-stilben vom Schmelzpunkt 90°; Syst. No. 2734) mit Permanganat in Aceton (PERKIN, *Soc.* **109**, 959). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 125°. Leicht löslich in Methanol, Chloroform und Benzol, schwer in Wasser, fast unlöslich in Petroläther. — Wird durch siedendes Acetanhydrid nicht verändert.

4. [5-Oxy-3.3-dimethyl-cyclohexen-(5)-yliden]-malonsäure $C_{11}H_{14}O_5$ =

$H_2C<{C(OH)=CH \atop C(CH_3)_2\cdot CH_2}>C:C(CO_2H)_2$ ist desmotrop mit [5-Oxo-3.3-dimethyl-cyclohexyliden]-malonsäure (vgl. Syst. No. 1332).

[5-Methoxy-3.3-dimethyl-cyclohexen-(5)-yliden]-cyanessigsäure $C_{12}H_{15}O_3N = (CH_3)_2C_6H_5(O\cdot CH_3):C(CN)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen beider Formen von [5-Methoxy-3.3-dimethyl-cyclohexen-(5)-yliden]-cyanessigsäureäthylester oder [5-Äthoxy-3.3-dimethyl-cyclohexen-(5)-yliden]-cyanessigsäureäthylester mit methylalkoholischer Kalilauge (CROSSLEY, GILLING, *Soc.* **97**, 530). — Tafeln (aus verd. Methanol). F: 174°. Spaltet bei 179° Kohlendioxyd ab.

[5-Äthoxy-3.3-dimethyl-cyclohexen-(5)-yliden]-cyanessigsäure $C_{13}H_{17}O_3N = (CH_3)_2C_6H_5(O\cdot C_2H_5):C(CN)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen beider stereoisomerer Äthylester der

[5-Methoxy-3.3-dimethyl-cyclohexen-(5)-yliden]-cyanessigsäure oder der [5-Äthoxy-3.3-dimethyl-cyclohexen-(5)-yliden]-cyanessigsäure mit alkoh. Kalilauge (CROSSLEY, GILLING, *Soc.* **97**, 530). — Nadeln (aus verd. Methanol oder Alkohol). F: 149° (Zers.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter vermindertem Druck [5-Äthoxy-3.3-dimethyl-cyclohexen-(5)-yliden]-acetonitril (S. 18).

[5-Methoxy-3.3-dimethyl-cyclohexen-(5)-yliden]-cyanessigsäure-äthylester $C_{14}H_{19}O_3N = (CH_3)_2C_6H_5(O\cdot CH_3):C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von [5-Oxo-3.3-dimethyl-cyclohexyliden]-cyanessigsäureäthylester (Syst. No. 1332) mit methylalkoholischer Schwefelsäure (CROSSLEY, GILLING, *Soc.* **97**, 528). — Läßt sich durch Krystallisation aus Petroläther in zwei Formen zerlegen (Nadeln vom Schmelzpunkt 79° und Schuppen vom Schmelzpunkt 90°). — Beide Formen liefern beim Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge [5-Methoxy-3.3-dimethyl-cyclohexen-(5)-yliden]-cyanessigsäure, beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge [5-Äthoxy-3.3-dimethyl-cyclohexen-(5)-yliden]-cyanessigsäure.

[5-Äthoxy-3.3-dimethyl-cyclohexen-(5)-yliden]-cyanessigsäure-äthylester $C_{15}H_{21}O_3N = (CH_3)_2C_6H_5(O\cdot C_2H_5):C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht in 2 Formen (Nadeln vom Schmelzpunkt 106° und Prismen vom Schmelzpunkt 97°) beim Kochen von [5-Oxo-3.3-dimethyl-cyclohexyliden]-cyanessigsäureäthylester (Syst. No. 1332) mit alkoh. Schwefelsäure (CROSSLEY, GILLING, *Soc.* **97**, 529). Die bei 106° schmelzende Form wurde in geringer Menge bei der Einw. von Äthyljodid auf die Natrium-Verbindung des [5-Oxo-3.3-dimethyl-cyclohexyliden]-cyanessigsäureäthylesters in Alkohol oder Benzol erhalten (CR., G.). — Ultraviolettes Absorptionsspektrum beider Formen in Alkohol: CR., G., *Soc.* **97**, 522. — Beide Formen liefern beim Kochen mit konz. Salzsäure 1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5), beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge [5-Methoxy-3.3-dimethyl-cyclohexen-(5)-yliden]-cyanessigsäure, beim Kochen mit alkoh. Kalilauge [5-Äthoxy-3.3-dimethyl-cyclohexen-(5)-yliden]-cyanessigsäure.

5. **4.5.2¹-Trioxy-2-[β-äthyl-butyl]-benzoesäure** $C_{13}H_{18}O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2531) entsteht anscheinend beim Kochen des Monomethyläthers der 4.5-Dioxy-2-diäthylacetyl-benzoesäure (Syst. No. 1436) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 290).

CO_2H / $\cdot CH(OH)\cdot CH(C_2H_5)_2$ / $HO\cdot$ / OH

6. **1-Isopropyl-cyclohexadien-(2.6)-ol-(5)-di-[α-propionsäure]-(2.4), Photosantonsäure** $C_{15}H_{22}O_5 = (CH_3)_2CH\cdot C{<}{CH \text{———} CH(OH) \atop C[CH(CH_3)(CO_2H)]:CH}{>}CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (*S. 497*). Absorptionsspektrum in Alkohol: PIUTTI, *R. A. L.* [5] **22** II, 200.

d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_5$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_8H_6O_5$.

1. ***3-Oxy-benzol-dicarbonsäure-(1.2), 3-Oxy-phthalsäure*** $C_8H_6O_5$, s. nebenstehende Formel (*S. 498*). *B.* Beim Kochen von [3.6-Dijod-phthalsäure]-anhydrid mit Natronlauge in einer Atmosphäre von Naturgas (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* **40**, 227). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei ca. 161—163° (korr.) unter Bildung des Anhydrids.

CO_2H / $\cdot CO_2H$ / $\cdot OH$

6-Jod-3-oxy-phthalsäure $C_8H_5O_5I = HO\cdot C_6H_2I(CO_2H)_2$. *B.* Man kocht [3.6-Dijod-phthalsäure]-anhydrid mit Silbersulfat in wasserhaltigem Pyridin in einer Atmosphäre von Naturgas (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* **40**, 226). — Fast farblose Krystalle (aus Äther). — Geht beim Kochen mit konz. Natronlauge in 3.6-Dioxy-phthalsäure über. Die verdünnte wäßrige Lösung gibt mit wenig Eisenchlorid eine blauviolette, auf Zusatz weiterer Mengen Eisenchlorid in Violett und Rot übergehende Färbung.

6-Nitro-3-methoxy-phthalsäuredinitril $C_9H_5O_3N_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)(CN)_2$. *B.* Beim Behandeln von Methyläther-5.6-dinitro-salicylsäurenitril mit Kaliumcyanid in Alkohol (BLANKSMA, *C.* **1912** II, 339). — F: 198°.

6-Nitro-3-äthoxy-phthalsäuredinitril $C_{10}H_7O_3N_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)(CN)_2$. *B.* Beim Behandeln von Äthyläther-5.6-dinitro-salicylsäurenitril mit Kaliumcyanid in Alkohol (BLANKSMA, *C.* **1912** II, 339). — F: 160°.

2. ***4-Oxy-benzol-dicarbonsäure-(1.2), 4-Oxy-phthalsäure*** $C_8H_6O_5$, s. nebenstehende Formel *(S. 499)*. *Darst.* Man erhitzt 200 g technisches (80%iges) Natriumsalz der Sulfophthalsäure mit einer Lösung von 460 g Ätznatron in 250 cm^3 Wasser 5 Stdn. lang im Autoklaven auf 210—220° (DIMROTH, FICK, *A.* **411**, 323).

[Formel: Benzolring mit CO_2H, CO_2H, OH]

4-Methoxy-phthalsäure $C_9H_8O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$ *(S. 499)*. Liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,4) auf dem Wasserbad 3-Nitro-4-methoxy-phthalsäure und 5-Nitro-4-methoxy-phthalsäure (CAIN, SIMONSEN, *Soc.* **105**, 162).

4-Oxy-phthalsäure-methylester-(1) $C_9H_8O_5 = HO \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ *(S. 500)*. F: 160° (WEGSCHEIDER, *M.* **37**, 222). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser: W.

4-Methoxy-phthalsäure-dimethylester $C_{11}H_{12}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$ *(S. 500)*. *B.* Man erhitzt eine Lösung von 1 Mol 4-Oxy-phthalsäure in Xylol mit 4 Mol Dimethylsulfat und 4 Mol wasserfreiem Kaliumcarbonat 3 Stdn. lang unter Schütteln auf 135—140° (BRADBURY, WEIZMANN, *Soc.* **105**, 2751).

4-Oxy-phthalsäure-äthylester-(1) $C_{10}H_{10}O_5 = HO \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch teilweise Verseifung von 4-Oxy-phthalsäure-diäthylester (WEGSCHEIDER, Priv.-Mitt.). — F: 175° (W., *M.* **37**, 222). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser: W., *M.* **37**, 222. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $7,3 \times 10^{-4}$ (W.).

4-Oxy-phthalsäure-äthylester-(2) $C_{10}H_{10}O_5 = HO \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 4-Oxy-phthalsäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (WEGSCHEIDER, Priv.-Mitt.). — F: 152° (W., *M.* **37**, 222). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser: W., *M.* **37**, 222. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,2 \times 10^{-4}$ (W.).

4-Oxy-phthalsäure-diäthylester $C_{12}H_{14}O_5 = HO \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 500)*.

S. 500, Zeile 1 v. u. statt „B. **11**, *1092" lies „B.* **11**, *1192".*

x-Jod-4-methoxy-phthalsäure $C_9H_7O_5I = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2I(CO_2H)_2$. *B.* Neben x-Jod-x-nitro-N-acetyl-colchinol-methyläther (Syst. No. 1871) aus x-Jod-N-acetyl-colchinol-methyläther (Syst. No. 1871) durch aufeinanderfolgende Behandlung mit 12%iger Salpetersäure in Eisessig und alkal. Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad (WINDAUS, *Ber. Heidelberg. Akad.* **1919**, No. 16, S. 9). — Gelbliche Krystalle (aus Wasser). F: 205°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, fast unlöslich in Chloroform. — Gibt bei der Reduktion mit Zink in alkal. Lösung 4-Methoxy-phthalsäure.

3-Nitro-4-methoxy-phthalsäure $C_9H_7O_7N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)(CO_2H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Nitro-2-methoxy-naphthalin mit sodaalkalischer Permanganat-Lösung, neben anderen Produkten (CAIN, SIMONSEN, *Soc.* **105**, 164). In sehr geringer Menge neben 1.8.x-Trinitro-2.7-dimethoxy-naphthalin beim Kochen von 1-Nitro-2.7-dimethoxy-naphthalin mit Salpetersäure (D: 1,34) (O. FISCHER, KERN, *J. pr.* [2] **94**, 42). Beim Erwärmen von 4-Methoxy-phthalsäure mit Salpetersäure (D: 1,4) auf dem Wasserbad, neben 5-Nitro-4-methoxy-phthalsäure (C., S., *Soc.* **105**, 162). — Nadeln (aus Methanol + Benzol + Petroläther oder aus wasserhaltigem Äther). F: 212° (F., K.), 215—217° (Zers.) (C., S.). Sehr wenig löslich in Benzol, Chloroform und Äther, ziemlich leicht in Wasser, Alkohol und Essigester (C., S.), schwer löslich in Petroläther (F., K.). — Wird bei 0° durch methylalkoholische Salzsäure schwerer verestert als 5-Nitro-4-methoxy-phthalsäure (C., S.). — $Ag_2C_9H_5O_7N$. Käsiger Niederschlag (C., S.).

3-Nitro-4-methoxy-phthalsäure-diäthylester $C_{13}H_{15}O_7N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Äthyljodid (CAIN, SIMONSEN, *Soc.* **105**, 163). — Nadeln (aus Alkohol). F: 93—94°.

5-Nitro-4-methoxy-phthalsäure $C_9H_7O_7N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)(CO_2H)_2$. *B.* Neben geringen Mengen 5(oder 4)-Nitro-4(oder 5)-methoxy-2-methyl-benzoesäure beim Erhitzen von 5-Nitro-4-methoxy-1.2-dimethyl-benzol mit Salpetersäure (D: 1,15) im geschlossenen Rohr auf 170—180° (CAIN, SIMONSEN, *Soc.* **105**, 162). Beim Erwärmen von 4-Methoxy-phthalsäure mit Salpetersäure (D: 1,4) auf dem Wasserbad; Trennung von der gleichzeitig entstehenden 3-Nitro-4-methoxy-phthalsäure durch Überführen in den Methylester mit Methanol und Chlorwasserstoff bei 0° (C., S.). — Prismen (aus Wasser). F: 201° (Zers.).

5-Nitro-4-methoxy-phthalsäure-dimethylester $C_{11}H_{11}O_7N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit Methanol und Chlorwasserstoff bei 0° (CAIN, SIMONSEN, *Soc.* **105**, 162). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115°.

3. ***2-Oxy-benzol-dicarbonsäure-(1.3), 2-Oxy-isophthalsäure*** $C_8H_6O_5$, s. nebenstehende Formel *(S. 501)*. *B.* Neben viel 4-Oxy-isophthalsäure beim Kochen von Salicylsäure mit 40%iger Natronlauge, Tetrachlormethan und wenig Kupferpulver (ZELTNER, LANDAU, D. R. P. 258887; *C.* **1913** I, 1641;

[Formel: Benzolring mit CO_2H, OH, CO_2H]

Frdl. **11**, 210). — Gibt beim Erwärmen mit dem Reagens von JORISSEN (4—5 Tropfen 10%iger Kaliumnitrit- oder Natriumnitrit-Lösung, 4—5 Tropfen 50%iger Essigsäure, 1 Tropfen 1%iger Kupfersulfat-Lösung) eine rötlichbraune Färbung (SHERMAN, GROSS, *C.* **1911** II, 1487; vgl. JORISSEN, *Bl. Acad. Belg.* [3] **3** [1882], 259).

2-Oxy-isophthalsäure-monomethylester $C_9H_8O_5 = HO\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 502)*. Krystalle (aus Aceton + Petroläther). — Gibt beim Erwärmen mit Thionylchlorid eine Verbindung $(C_9H_6O_4)x$ (s. u.) (WOHL, *B.* **43**, 3482). Liefert beim Behandeln mit 1 Mol Phosphorpentachlorid (nicht isoliertes) 2-Oxy-isophthalsäure-methylester-chlorid. Beim Behandeln mit Acetylchlorid + Phosphorpentachlorid bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erhitzen mit Acetylchlorid erhält man eine Verbindung $C_{22}H_{18}O_{11}$ (s. u.) (WOHL, *B.* **43**, 3484).

Verbindung $(C_9H_6O_4)_x$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von 2-Oxy-isophthalsäure-monomethylester mit Thionylchlorid (WOHL, *B.* **43**, 3484). — Weißes Pulver. Bläht sich bei 150° auf, ohne zu schmelzen. — Gibt beim Kochen mit Kalilauge 2-Oxy-isophthalsäure.

Verbindung $C_{22}H_{18}O_{11}$ (Anhydrid des 2-Acetoxy-isophthalsäure-monomethylesters?). *B.* Beim Erwärmen von 2-Oxy-isophthalsäure-monomethylester mit Acetylchlorid auf dem Wasserbad oder beim Behandeln mit Acetylchlorid und Phosphorpentachlorid bei gewöhnlicher Temperatur (WOHL, *B.* **43**, 3486). — Krystalle (aus Aceton). F: ca. 144—146°. Unlöslich in verd. Sodalösung. — Wird bei langem Kochen mit Wasser zum Teil zu 2-Oxy-isophthalsäure-monomethylester verseift.

2-Acetoxy-isophthalsäure-monomethylester $C_{11}H_{10}O_6 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Oxy-isophthalsäure-monomethylester mit ca. 2 Mol Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konz. Schwefelsäure auf 40—50° (WOHL, *B.* **43**, 3486). — Nadeln (aus Aceton oder Essigester). F: 118—119°. — Bei der Einw. von Thionylchlorid oder Phosphorpentachlorid wird die Acetylgruppe abgespalten.

2-Oxy-isophthalsäure-dimethylester $C_{10}H_{10}O_5 = HO\cdot C_6H_3(CO_2\cdot CH_3)_2$ *(S. 502)*. *B.* Beim Kochen von 2-Oxy-isophthalsäure mit Methanol und konz. Schwefelsäure (WOHL, *B.* **43**, 3487). — Krystalle. F: 72°. — Kaliumsalz. Gelblich. Schwer löslich in Methanol und kaltem Wasser. Liefert beim Erwärmen mit Dimethylsulfat in Benzol eine Verbindung $C_{11}H_{12}O_5$ (s. u.); beim Erhitzen mit Dimethylsulfat ohne Lösungsmittel erhält man 2-Oxy-isophthalsäure-sulfonsäure-(5)-trimethylester.

Verbindung $C_{11}H_{12}O_5$. *B.* Man erwärmt das Kaliumsalz des 2-Oxy-isophthalsäure-dimethylesters mit Dimethylsulfat in Benzol (WOHL, *B.* **43**, 3488). — Kp_{11}: 170—171°. — Gibt beim Kochen mit Alkali 2-Oxy-isophthalsäure-dimethylester zurück. — Die wäßr. Lösung zeigt eine schwache Färbung mit Eisenchlorid.

2-Oxy-isophthalsäure-monoamid $C_8H_7O_4N = HO\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei längerer Einw. von wäßrig-methylalkoholischem Ammoniak auf 2-Oxy-isophthalsäure-monomethylester (WOHL, *B.* **43**, 3483). — Nadeln (aus Wasser oder Methanol). F: 245° (Zers.). Fluoresciert in stark verdünnter wäßriger oder methylalkoholischer Lösung rötlichblau. — Gibt mit Eisenchlorid eine weinrote Färbung.

2-Oxy-isophthalsäure-methylester-amid $C_9H_9O_4N = HO\cdot C_6H_3(CO_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man setzt 2-Oxy-isophthalsäure-monomethylester mit 1 Mol Phosphorpentachlorid ohne Lösungsmittel um, gießt in konz. Ammoniak ein und krystallisiert das Reaktionsprodukt aus Wasser um (WOHL, *B.* **43**, 3485). Durch Einw. von Dimethylsulfat auf das Kaliumsalz des 2-Oxy-isophthalsäure-monoamids (W., *B.* **43**, 3483). — Nadeln oder Stäbchen (aus Wasser oder Methanol). F: 185°.

5-Nitro-2-oxy-isophthalsäure-mononitril, 5-Nitro-3-cyan-salicylsäure $C_8H_4O_5N_2 = HO\cdot C_6H_2(NO_2)(CN)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von diazotierter 5-Nitro-3-amino-salicylsäure mit Cuprocyanid-Lösung (MELDOLA, FOSTER, BRIGHTMAN, *Soc.* **111**, 545). — Hellgelbe Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 205°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — Oxydiert sich leicht an der Luft. Ist schwer verseifbar.

4. ***4-Oxy-benzol-dicarbonsäure-(1.3), 4-Oxy-isophthalsäure*** $C_8H_6O_5$, s. nebenstehende Formel *(S. 502)*. *B.* Neben geringen Mengen 2-Oxy-isophthalsäure beim Kochen von Salicylsäure mit Tetrachlorkohlenstoff, 40%iger Natronlauge und wenig Kupferpulver (ZELTNER, LANDAU, D. R. P. 258887; *C.* **1913** I, 1641; *Frdl.* **11**, 210). — Liefert beim Behandeln mit Chlorsulfonsäure 4-Oxy-isophthalsäure-sulfonsäure-(5)-chlorid (BAYER & Co., D. R. P. 264786; *C.* **1913** II, 1350; *Frdl.* **11**, 214).

CO_2H / $\cdot CO_2H$ / OH

5-Brom-4-methoxy-isophthalsäure $C_9H_7O_5Br = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2Br(CO_2H)_2$. *B.* Entstand einmal neben anderen Produkten beim Kochen von α.α.γ.γ-Tetrabrom-β-[5-brom-

4-methoxy-3-methyl-phenyl]-α-propylen (Ergw. Bd. VI, S. 289) mit verd. Salpetersäure (ZINCKE, *A.* **400**, 43 Anm.). — Mikroskopische Nadeln (aus Ameisensäure). F: 262—264°.

5. ***5-Oxy-benzol-dicarbonsäure-(1.3), 5-Oxy-isophthalsäure*** $C_8H_6O_5$, s. nebenstehende Formel (*S. 504*). *B.* Beim Erhitzen von Chrysophansäure mit Kaliumhydroxyd auf 250—260°, neben sehr geringen Mengen 4-Oxy-isophthalsäure und anderen Produkten (LÉGER, *C. r.* **154**, 283; *J. Pharm. Chim.* [7] **5**, 286). — F: 308,5° (unkorr.).

CO_2H; HO· ·CO_2H

6. ***2-Oxy-benzol-dicarbonsäure-(1.4), Oxyterephthalsäure*** $C_8H_6O_5$, s. nebenstehende Formel.

CO_2H; ·OH; CO_2H

x.x-Dinitro-2-oxy-terephthalsäure-dimethylester $C_{10}H_8O_9N_2$ = $HO\cdot C_6H(NO_2)_2(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* In sehr geringer Menge neben Nitroterephthalsäuredimethylester bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) und rauchender Schwefelsäure unter Kühlung auf Terephthalsäuredimethylester (KAUFFMANN, WEISSEL, *A.* **393**, 11). — Krystalle (aus Alkohol). F: 124°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton, schwer in Alkohol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff; schwer löslich in Wasser mit gelblicher Farbe.

2. Oxy-carbonsäuren $C_9H_8O_5$.

1. ***β-[2.4.5-Trioxy-phenyl]-acrylsäure, 2.4.5-Trioxy-zimtsäure, Äsculetinsäure*** $C_9H_8O_5$, s. nebenstehende Formel.

$CH:CH\cdot CO_2H$; ·OH; HO·; OH

2.4-Dioxy-5-methoxy-zimtsäure $C_{10}H_{10}O_5$ = $(CH_3\cdot O)(HO)_2C_6H_2\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Bei kurzem Kochen von 7-Oxy-6-methoxy-cumarin (Syst. No. 2532) mit 20%iger Kalilauge (MOORE, *Soc.* **99**, 1046; vgl. KUNZ-KRAUSE, *B.* **31**, 1192). — Hellgelbe Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 178—180° (Zers.). Schwer löslich in Äther. — Spaltet beim Kochen mit verd. Säuren rasch, beim Kochen mit Wasser langsam Kohlendioxyd ab.

2.4.5-Trimethoxy-zimtsäure, Trimethylätheräsculetinsäure $C_{12}H_{14}O_5$ = $(CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ (*S. 507*). *B.* Beim Behandeln von 2.4-Dioxy-5-methoxy-zimtsäure mit Dimethylsulfat in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (MOORE, *Soc.* **99**, 1047). — F: 163° bis 165°. — Liefert bei der Oxydation Asarylaldehyd und Asaronsäure.

2. ***β-[3.4.5-Trioxy-phenyl]-acrylsäure, 3.4.5-Trioxy-zimtsäure*** $C_9H_8O_5$, s. nebenstehende Formel.

$CH:CH\cdot CO_2H$; HO· ·OH; OH

4-Oxy-3.5-dimethoxy-zimtsäure, Sinapinsäure $C_{11}H_{12}O_5$ = $(CH_3\cdot O)_2(HO)C_6H_2\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ (*S. 508*). *V.* In Weizenkeimen (wahrscheinlich als Cholinester) (POWER, SALWAY, *C.* **1913** II, 1232). — *B.* {Durch Erhitzen von Syringaaldehyd ... (GRAEBE, MARTZ, *B.* **36**, 1033}; die dabei entstehende Acetylsinapinsäure wird durch siedende Sodalösung verseift (MAUTHNER, *A.* **395**, 279). — Fast farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 190—192° (Zers.) (P., S.), 191—192° (M.). — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine dunkelrote Färbung (P., S.).

3.4.5-Trimethoxy-zimtsäure, Methyläthersinapinsäure $C_{12}H_{14}O_5$ = $(CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ (*S. 509*). *B.* Durch Methylierung von Sinapinsäure (POWER, SALWAY, *C.* **1913** II, 1232). Durch Einw. von amalgamiertem Aluminium auf eine Lösung von 3.4.5-Trimethoxy-benzoylessigsäure-äthylester in 95%igem Alkohol und Erwärmen des Reaktionsproduktes mit verd. wäßrig-alkoholischer Natronlauge (BOGERT, ISHAM, *Am. Soc.* **36**, 519). — Nadeln (aus Benzol). F: 123—124° (P., S.), 126,8° (korr.) (B., I.).

3.5-Dimethoxy-4-acetoxy-zimtsäure, Acetylsinapinsäure $C_{13}H_{14}O_6$ = $(CH_3\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)_2C_6H_2\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ (*S. 509*). *B.* Durch Erhitzen von Syringaaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (MAUTHNER, *A.* **395**, 279).

3. ***2-Oxy-phenylmalonsäure*** $C_9H_8O_5$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH(CO_2H)_2$.

4.6-Dinitro-2-methoxy-phenylmalonsäurediäthylester $C_{14}H_{16}O_9N_2$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Umsetzen von 2-Chlor-3.5-dinitro-anisol mit Natriummalonsäure-diäthylester (BORSCHE, *B.* **50**, 1348). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 68—69°. — Geht beim Verseifen mit verd. Schwefelsäure in 4.6-Dinitro-2-methoxy-phenylessigsäure über.

4. ***α-Oxy-phenylmalonsäure, Phenyltartronsäure*** $C_9H_8O_5$ = $C_6H_5\cdot C(OH)\cdot(CO_2H)_2$. *B.* Das Diammoniumsalz entsteht anscheinend beim Behandeln von Phenylbrom-

malonsäure mit methylalkoholischem Ammoniak in der Kälte (LUTZ, Ж. **41**, 1528; *C.* **1910** I, 907). — $(NH_4)_2C_9H_6O_5$. *F*: 174—179° (Zers.).

5. ***a-Oxy-4-carboxy-phenylessigsäure, 4-Carboxy-phenylglykolsäure, 4-Carboxy-mandelsäure*** $C_9H_8O_5 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

a-**Oxy-4-carboxy-phenylessigsäurenitril, 4-Carboxy-mandelsäurenitril** $C_9H_7O_3N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CN$. *B.* Man erhitzt die Natriumdisulfit-Verbindung der Terephthalaldehydsäure mit Kaliumcyanid-Lösung und säuert die Reaktionsflüssigkeit an (SIMONIS, *B.* **45**, 1591). — Gelblicher, körniger Niederschlag. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Löslich in Sodalösung und konz. Schwefelsäure. — Zersetzt sich langsam beim Erhitzen.

6. ***5-Oxy-3-methyl-benzol-dicarbonsäure-(1.2), 5-Oxy-3-methyl-phthalsäure, β-Coccinsäure*** $C_9H_8O_5$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Benzolring mit CO_2H, $\cdot CO_2H$, $\cdot CH_3$, $HO\cdot$]

5-Methoxy-3-methyl-phthalsäure $C_{10}H_{10}O_5 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Beim Behandeln von *β*-Coccinsäure in alkal. Lösung mit Dimethylsulfat (MELDRUM, *Soc.* **99**, 1719). Aus 6-Methoxy-4-methyl-phthalid durch Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung (M., *Soc.* **99**, 1718). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 184° und geht dabei in das Anhydrid (Syst. No. 2532) über.

7. ***6-Oxy-4-methyl-benzol-dicarbonsäure-(1.2), 6-Oxy-4-methyl-phthalsäure*** $C_9H_8O_5$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Benzolring mit CO_2H, $HO\cdot$, $\cdot CO_2H$, CH_3]

6-Methoxy-4-methyl-phthalsäure $C_{10}H_{10}O_5 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Durch Oxydation von 4-Methoxy-6-methyl-phthalid mit alkal. Permanganat-Lösung (MELDRUM, *Soc.* **99**, 1720). — Krystalle (aus Aceton). F: 200° (Zers.). — Geht beim Erhitzen in das Anhydrid (Syst. No. 2532) über.

8. ***5-Oxy-1-methyl-benzol-dicarbonsäure-(2.4), 6-Oxy-4-methyl-isophthalsäure, a-Coccinsäure*** („m-Oxy-uvitinsäure") $C_9H_8O_5$, s. nebenstehende Formel *(S. 512)*. *B.* Durch Kochen von m-Kresotinsäure mit Alkalilauge und Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart von Kupferpulver (ZELTNER, LANDAU, D. R. P. 258887; *C.* **1913** I, 1641; *Frdl.* **11**, 210). Beim Kochen von Methyläthercochenillesäure (S. 286) oder ihrem Monomethylester mit Jodwasserstoffsäure (D: 2,0) (DIMROTH, *B.* **43**, 1398). — Nadeln (aus Wasser). F: 290°. — Gibt mit Eisenchlorid eine dunkelrotbraune Färbung.

[Formel: Benzolring mit CH_3, $\cdot CO_2H$, $HO\cdot$, CO_2H]

9. ***4-Oxy-5-methyl-benzol-dicarbonsäure-(1.3), 4-Oxy-5-methyl-isophthalsäure*** („a-Oxyuvitinsäure) $C_9H_8O_5$, s. nebenstehende Formel *(S. 513)*. *B.* Beim Kochen von o-Kresotinsäure mit Tetrachlorkohlenstoff, 40%iger Natronlauge und wenig Kupferpulver (ZELTNER, LANDAU, D. R. P. 258 887; *C.* **1913** I, 1641; *Frdl.* **11**, 210). — F: 294—295°.

[Formel: Benzolring mit CO_2H, $CH_3\cdot$, $\cdot CO_2H$, OH]

3. **β-[4-Oxy-phenyl]-isobernsteinsäure, 4-Oxy-benzylmalonsäure** $C_{10}H_{10}O_5 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$.

4-Methoxy-benzylmalonsäure $C_{11}H_{12}O_5 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Reduktion von Anisalmalonsäure in alkal. Lösung mit Natriumamalgam (FRIEDMANN, GUTMANN, *Bio. Z.* **27**, 493). — Blättchen (aus Benzol). F: 118,5° (unkorr.) (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Essigester, schwer in kaltem Chloroform, unlöslich in kaltem Wasser.

4-Methoxy-benzylbrommalonsäure $C_{11}H_{11}O_5Br = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CBr(CO_2H)_2$. *B.* Durch Behandeln von 4-Methoxy-benzylmalonsäure mit etwas mehr als 1 Mol Brom in Äther im Licht (FRIEDMANN, GUTMANN, *Bio. Z.* **27**, 494). — Blättchen (aus Benzol + Äther). Zersetzt sich bei 153° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Essigester, schwer in Chloroform, unlöslich in Benzol. — Liefert beim Erhitzen mit etwas Wasser auf 120—130° ein braunes Öl, das mit Methylamin *a*-Methylamino-*β*-[4-methoxy-phenyl]-propionsäure ergibt.

4. **4-[a-Oxy-isopropyl]-benzol-dicarbonsäure-(1.3), 4-[a-Oxy-isopropyl]-isophthalsäure** $C_{11}H_{12}O_5 = (CH_3)_2C(OH)\cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2619) entsteht bei der Oxydation von 4-Isopropyl-isophthalsäure mit Kaliumpermanganat (BARGELLINI, *G.* **40** II, 35) oder beim Verseifen von 3.3-Dimethyl-6-cyan-phthalid (B., FORLÌ-FORTI, *G.* **40** II, 88).

5. Oxy-carbonsäuren $C_{12}H_{14}O_5$.

1. *δ-Oxy-a-phenyl-butan-β.β-dicarbonsäure, [β-Oxy-äthyl]-benzylmalonsäure* $C_{12}H_{14}O_5 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$.

δ-Phenoxy-α-phenyl-butan-β.β-dicarbonsäure-diäthylester, [β-Phenoxy-äthyl]-benzyl-malonsäure-diäthylester $C_{22}H_{26}O_5 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Natrium-benzylmalonsäurediäthylester und [β-Brom-äthyl]-phenyl-äther (BAYER & Co., D. R. P. 295492; *C.* **1917** I, 149; *Frdl.* **13**, 798). — Kp_{12}: 248°.

2. *2-Methyl-4-[a-oxy-isopropyl]-benzol-dicarbonsäure-(1.3), 2-Methyl-4-[a-oxy-isopropyl]-isophthalsäure* $C_{12}H_{14}O_5 = (CH_3)_2C(OH)\cdot C_6H_2(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2619) entsteht bei der Oxydation von 3.3.6.7-Tetramethyl-phthalid mit Salpetersäure (ANGELICO, *G.* **42** II, 542).

6. Oxy-carbonsäuren $C_{13}H_{16}O_5$.

1. *δ-Oxy-a-phenyl-pentan-β.β-dicarbonsäure, [β-Oxy-propyl]-benzylmalonsäure* $C_{13}H_{16}O_5 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt das Thioureid der zugehörigen Lactonsäure (Syst. No. 2619) mit 50%iger Kalilauge auf 130—150° (JOHNSON, HILL, *Am.* **45**, 366). Das Lacton entsteht beim Kochen von Allyl-benzyl-malonsäurediäthylester mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge und Ansäuern des Reaktionsproduktes (J., H., *Am.* **45**, 365). — $Ag_2C_{13}H_{14}O_5$. Flockiger Niederschlag.

δ-Mercapto-α-phenyl-pentan-β.β-dicarbonsäure, [β-Mercapto-propyl]-benzylmalonsäure $C_{13}H_{16}O_4S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot CH(SH)\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt 5-[β-Mercapto-propyl]-5-benzyl-barbitursäure (Syst. No. 3637) mit 50%iger Kalilauge im geschlossenen Rohr auf 130° (JOHNSON, HILL, *Am.* **45**, 364). — $KC_{13}H_{15}O_4S$. Krystalle.

2. *γ-Oxy-β-methyl-γ-phenyl-butan-a.β-dicarbonsäure* $C_{13}H_{16}O_5 = C_6H_5\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C(CH_3)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Dimethylester $C_{15}H_{20}O_5 = C_6H_5\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetylbrenzweinsäuredimethylester und Phenylmagnesiumbromid (BARBIER, LOCQUIN, *Bl.* [4] **9**, 721). — Schwach gefärbtes Öl. — Zersetzt sich bei der Destillation unter vermindertem Druck. Wird durch alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad in Brenzweinsäure und Acetophenon gespalten.

3. *4.5.2¹-Trioxy-2-[β-äthyl-a-butenyl]-benzoesäure* $C_{13}H_{16}O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2532) entsteht beim Erhitzen von 4.5-Dioxy-2-diäthylacetyl-benzoesäure über den Schmelzpunkt (FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 287).

CO_2H; $\cdot C(OH):C(C_2H_5)_2$; HO·; HO

e) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_5$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_8O_5$.

1. *2-Oxy-benzalmalonsäure, Salicylalmalonsäure* $C_{10}H_8O_5 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CO_2H)_2$.

2-Oxy-benzalmalonsäure-mononitril, Salicylalcyanessigsäure, 2-Oxy-α-cyan-zimtsäure $C_{10}H_7O_3N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2H$ *(S. 520)*. *B.* Bei der Einw. von bromessigsaurem Kalium und Kaliumcyanid auf Salicylaldehyd in wäßr. Lösung bei Zimmertemperatur (CLARKE, FRANCIS, *B.* **44**, 275).

2-Benzoyloxy-benzalmalonsäure-mononitril, 2-Benzoyloxy-α-cyan-zimtsäure $C_{17}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf eine Suspension der vorangehenden Verbindung in Sodalösung (CLARKE, FRANCIS, *B.* **44**, 275). — Nadeln (aus Alkohol). F: 210°.

2. *3-Oxy-benzalmalonsäure* $C_{10}H_8O_5 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CO_2H)_2$.

3-Methoxy-benzalmalonsäure $C_{11}H_{10}O_5 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CO_2H)_2$. *B.* Durch Kochen des Diäthylesters (S. 260) mit 20%iger Natronlauge (BAUER, VOGEL, *J. pr.* [2] **88**, 338). — Krystalle (aus Wasser). F: 163°. Sehr leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Gibt beim Erhitzen auf 180° Methyläther-m-cumarsäure. Liefert mit 1 Mol Brom in Äther

6-Brom-3-methoxy-benzalmalonsäure(?)[1]), mit 2 Mol Brom in Eisessig 6.β-Dibrom-3-methoxy-benzalmalonsäure. — $Ag_2C_{11}H_8O_5$. Niederschlag. — $BaC_{11}H_8O_5$. Krystalle (aus Wasser).

3-Methoxy-benzalmalonsäure-diäthylester $C_{15}H_{18}O_5 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei wochenlanger Einw. von Malonester auf 3-Methoxy-benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin (BAUER, VOGEL, *J. pr.* [2] **88**, 337). — Krystalle (aus Ligroin). F: 47°. Kp_{10}: 204—206°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aceton, Äther und Benzol. — Liefert mit 1 Mol Brom in Eisessig 6-Brom-3-methoxy-benzalmalonsäurediäthylester.

6-Brom-3-methoxy-benzalmalonsäure $C_{11}H_9O_5Br = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot CH:C(CO_2H)_2$(?)[1]). *B.* Aus 3-Methoxy-benzalmalonsäure und 1 Mol Brom in Äther (BAUER, VOGEL, *J. pr.* [2] **88**, 339). — Gelbliche Nädelchen (aus Wasser). F: 188°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

6-Brom-3-methoxy-benzalmalonsäure-diäthylester $C_{15}H_{17}O_5Br = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$[1]). *B.* Aus 3-Methoxy-benzalmalonsäurediäthylester und 1 Mol Brom in Eisessig (BAUER, VOGEL, *J. pr.* [2] **88**, 338). — Kp_{10}: 208°.

6.β-Dibrom-3-methoxy-benzalmalonsäure $C_{11}H_8O_5Br_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot CBr:C(CO_2H)_2$. *B.* Aus 3-Methoxy-benzalmalonsäure und 2 Mol Brom in Eisessig (BAUER, VOGEL, *J. pr.* [2] **88**, 340). — Gelbliche Nädelchen (aus Ligroin). F: 167°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat-Lösung 6-Brom-3-methoxy-benzoesäure.

3. ***4-Oxy-benzalmalonsäure*** $C_{10}H_8O_5 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CO_2H)_2$.

4-Methoxy-benzalmalonsäure-mononitril, Anisalcyanessigsäure, 4-Methoxy-α-cyan-zimtsäure $C_{11}H_9O_3N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2H$ *(S. 520)*. *B.* Durch Einw. von Anisaldehyd auf bromessigsaures Kalium und Kaliumcyanid in wäßr. Lösung (CLARKE, FRANCIS, *B.* **44**, 274). — F: 226°.

2. **β-[2-Oxy-4-methyl-phenyl]-α-propylen-α.γ-dicarbonsäure** $C_{12}H_{12}O_5 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(:CH\cdot CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

γ-[m-Tolylester] $C_{19}H_{18}O_5 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(:CH\cdot CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt den m-Tolylester der 7-Methyl-cumarin-essigsäure-(4) mit Kaliumäthylat-Lösung auf 130—140° (FRIES, VOLK, *A.* **379**, 103). — Schmilzt etwas oberhalb 100° unter Wasserabspaltung. Leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Aceton, schwerer in Alkohol, schwer in Benzin. — Liefert beim Schmelzen, beim Erwärmen in organischen Lösungsmitteln oder beim Versetzen der Lösung in Eisessig mit konz. Salzsäure das Ausgangsmaterial zurück.

3. **β-[6-Oxy-2.4-dimethyl-5-carboxy-phenyl]-α-propylen-α-carbonsäure, 6-Oxy-2.4.β-trimethyl-zimtsäure-carbonsäure-(5)** $C_{13}H_{14}O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 4.5.7-Trimethyl-cumarin (Syst. No. 2464) beim Kochen von 4.5.7-Trimethyl-3-acetyl-cumarin-dicarbonsäure-(6.8)-diäthylester (Syst. No. 2622) mit 50%iger Schwefelsäure (JORDAN, THORPE, *Soc.* **107**, 401). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 300° (Zers.). Löslich in heißem Wasser. — Zerfällt beim Schmelzen in 4.5.7-Trimethyl-cumarin und Kohlendioxyd. Gibt beim Kochen mit ca. 30%iger Salpetersäure 6.8-Dinitro-4.5.7-trimethyl-cumarin. Beim Kochen des Diammoniumsalzes in wäßr. Lösung erhält man das Ammoniumsalz der 4.5.7-Trimethyl-cumarin-carbonsäure-(8) (Syst. No. 2619). — Gibt eine violette Färbung mit Eisenchlorid.

(Formel: $CH_3\cdot C:CH\cdot CO_2H$; CH_3; OH; CO_2H; CH_3)

f) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_5$.

6.7.8-Trioxy-naphthalin-carbonsäure-(1), 6.7.8-Trioxy-naphthoesäure-(1), Purpurogallon $C_{11}H_8O_5$, s. nebenstehende Formel *(Hptw. Bd. VI, S. 1077)*[2]). *B.* Entsteht als Hauptprodukt neben geringen Mengen Isopurpurogallon (S. 290), wenn man Purpurogallin (Ergw. Bd. VI, S. 538) mit 75%iger Kalilauge im offenen Gefäß auf 170—190° erhitzt; Reinigung über Anhydrodiacetylpurpurogallon *(Hptw. Bd. VI, S. 1077)* (A. G. PERKIN, *Soc.* **101**, 804). — F: 271—273°. Löslich in Natriumbicarbonat-Lösung. — Gibt bei der Oxydation mit Luft in alkal. Lösung, mit heißer Schwefelsäure, mit Sulfomonoper-

(Formel: OH CO_2H; HO; HO)

---

[1]) Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] DAVIES, DAVIES, *Soc.* **1928**, 602, 604.

[2]) Diese Konstitutions-Auffassung wurde nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] von WILLSTÄTTER, HEISS (*A.* **433**, 25) bestätigt.

säure oder besser mit Kaliumferricyanid Isopurpurogallon. Liefert bei der Destillation mit Zinkstaub Naphthalin. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) erhält man β-Naphthol, 2.3-Dioxy-naphthalin und 6.7(?)-Dioxy-naphthoesäure-(1). Liefert bei der Einw. von Dimethylsulfat und Kaliumhydroxyd in Methanol an der Luft Purpurogallontrimethyläther-methylester (s. u.) und Hexamethoxy-dinaphthyl-dicarbonsäuredimethylester (S. 290). Beim Zufügen von konz. Schwefelsäure zur siedenden Eisessig-Lösung entsteht das Lacton der 6.7.8-Trioxy-naphthoesäure-(1) (Syst. No. 2534). Beim Kochen mit Anilin erhält man Dioxy-anilino-naphthoesäure-(1)-anilid (Syst. No. 1912).

8 - Oxy - 6.7 - dimethoxy - naphthoesäure - (1), Purpurogallon - dimethyläther $C_{13}H_{12}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2(HO)C_{10}H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Purpurogallintrimethyläther mit 10%iger alkoholischer Kalilauge im geschlossenen Rohr auf 160—170° (A. G. PERKIN, *Soc.* **101**, 809; vgl. P., STEVEN, *Soc.* **83**, 199; HERZIG, *M.* **31**, 817). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 197—199° (P.; P., ST.). — Geht beim Sublimieren oder beim Kochen mit Acetanhydrid in das Lacton (Syst. No. 2534) über (P.).

6.7.8 - Trimethoxy - naphthoesäure - (1) - methylester, Purpurogallon - trimethyläther-methylester $C_{15}H_{16}O_5 = (CH_3 \cdot O)_3C_{10}H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Purpurogallon oder seinem Dimethyläther mit Dimethylsulfat in methylalkoholischer Kalilauge (A. G. PERKIN, *Soc.* **101**, 805, 810). — Prismen (aus Alkohol). F: 81—83°.

6.7.8-Trioxy-naphthoesäure-(1)-äthylester, Purpurogallon-äthylester $C_{13}H_{12}O_5 = (HO)_3C_{10}H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Purpurogallon mit Alkohol und Chlorwasserstoff (A. G. PERKIN, *Soc.* **101**, 805). — Gelbe Blättchen (aus Benzol). F: 151—153°. — Liefert bei Einw. von Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat (Nadeln; F: 126—127°).

g) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_5$.

1. 4-Oxy-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8), 4-Oxy-naphthalsäure $C_{12}H_8O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schmelzen von 4-Chlor-naphthalsäure mit Kaliumhydroxyd bei 250—260° (CROMPTON, CYRIAX, *C.* **1909** I, 1876) oder von 4-sulfo-naphthalsaurem Kalium mit Kaliumhydroxyd bei 200—250° (OLIVERI-MANDALÀ, *R. A. L.* [5] **21** I, 785). — Liefert beim Erhitzen auf 120° ein Anhydrid vom Schmelzpunkt 257° (Syst. No. 2535) (O.-M.; CR., CY.).

HO₂C CO₂H / OH

2. Naphthalin-carbonsäure-(1)-glykolsäure-(8) $C_{12}H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2619) entsteht bei der Reduktion von Naphthalin-carbonsäure-(1)-oxalylsäure-(8) mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (ERRERA, AJON, *G.* **44** II, 94).

HO_2C $CH(OH) \cdot CO_2H$

3. Oxy-carbonsäuren $C_{14}H_{12}O_5$.

1. ***3.4.4'-Trioxy-diphenylmethan-α-carbonsäure, 3.4.4'-Trioxy-diphenylessigsäure*** $C_{14}H_{12}O_5$, s. nebenstehende Formel.

$HO \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot OH$

3.4.4'-Trimethoxy-diphenylessigsäure $C_{17}H_{18}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CO_2H) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (BISTRZYCKI, PAULUS, PERRIN, *B.* **44**, 2610). — Prismen (aus 50%iger Essigsäure). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Benzol. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett und wird beim Erhitzen unter Entwicklung von Kohlenoxyd dunkelrot.

3.4 - Dioxy - 4' - methoxy - diphenylessigsäure - nitril $C_{15}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CN) \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus 4-Methoxy-mandelsäurenitril und Brenzcatechin in Gegenwart von 73%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BISTRZYCKI, PAULUS, PERRIN, *B.* **44**, 2605). — Nadeln (aus Toluol). Wird bei 130° braun; F: 153,5—154,5°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser. — Die Lösung in Sodalösung wird an der Luft rot. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau und wird beim Erhitzen tief blauviolett.

3.4.4'-Trimethoxy-diphenylessigsäure-nitril $C_{17}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CN) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Methoxy-mandelsäurenitril und Veratrol in Gegenwart von 73%iger Schwefelsäure bei 60—70° (BISTRZYCKI, PAULUS, PERRIN, *B.* **44**, 2609). — Prismen (aus Methanol). F: 96°. Sehr leicht löslich in Benzol und Eisessig, sehr schwer in Äther. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist bläulich und wird beim Erhitzen rotviolett.

4'-Methoxy-3.4-diacetoxy-diphenylessigsäure-nitril $C_{19}H_{17}O_5N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(CN)\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Acetylieren von 3.4-Dioxy-4'-methoxy-diphenylessigsäure-nitril (BISTRZYCKI, PAULUS, PERRIN, *B.* **44**, 2605). — Tafeln (aus Alkohol + wenig Essigsäure). F: 77—78°. Leicht löslich in Benzol, sehr schwer in Ligroin.

2. ***4.4'.a-Trioxy-diphenylmethan-a-carbonsäure, 4.4'-Dioxy-diphenylglykolsäure, 4.4'-Dioxy-benzilsäure*** $C_{14}H_{12}O_5 = (HO\cdot C_6H_4)_2C(OH)\cdot CO_2H$.

4.4'-Diäthoxy-benzilsäure $C_{18}H_{20}O_5 = (C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4)_2C(OH)\cdot CO_2H$ [1]. *B.* Durch Erwärmen von 4.4'-Diäthoxy-benzil mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (VORLÄNDER, *B.* **44**, 2465). — Prismen (aus Wasser). F: 202°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

3. ***β-Oxy-β-[8-carboxy-naphthyl-(1)]-propionsäure*** $C_{14}H_{12}O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2619) entsteht bei der Oxydation von 3-Acetonylnaphthalid mit alkal. Hypobromit-Lösung (PAULY, *B.* **44**, 2785).

HO_2C $CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$

4. Oxy-carbonsäuren $C_{15}H_{14}O_5$.

1. ***β-Phenyl-β-[2.4.6-trioxy-phenyl]-propionsäure, 2.4.6-Trioxy-β-phenyl-hydrozimtsäure*** $C_{15}H_{14}O_5 = (HO)_3C_6H_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

2-Oxy-4.6-dimethoxy-β-phenyl-hydrozimtsäure $C_{17}H_{18}O_5 = (CH_3\cdot O)_2(HO)C_6H_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man verseift das zugehörige Lacton (Syst. No. 2535) mit wäßrig-alkoholischem Alkali (E. FISCHER, NOURI, *B.* **50**, 696). — Reagiert stark sauer. Wird schon beim Umkrystallisieren in das Lacton zurückverwandelt.

2.4.6-Trimethoxy-β-phenyl-hydrozimtsäure $C_{18}H_{20}O_5 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt 2-Oxy-4.6-dimethoxy-β-phenyl-hydrozimtsäure mit Diazomethan in Äther und verseift das Reaktionsprodukt durch Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (E. FISCHER, NOURI, *B.* **50**, 696). — Säulen oder Tafeln (aus Äther). F: 156—157° (korr.). Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, heißem Alkohol und heißem Benzol, schwer in heißem Wasser und Petroläther. Leicht löslich in Alkalilauge und Alkalicarbonatlösung. — Die Alkalisalze sind schwer löslich in Alkalilauge.

2-Oxy-4.6-dimethoxy-β-phenyl-hydrozimtsäure-amid $C_{17}H_{19}O_4N = (CH_3\cdot O)_2(HO)C_6H_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man erwärmt das Lacton der Säure (Syst. No. 2535) mit methylalkoholischem Ammoniak im Rohr auf 50—60° (E. FISCHER, NOURI, *B.* **50**, 697). — Krystalle (aus Aceton + sehr verd. Ammoniak). F: 185—186° (Zers.). Sehr wenig löslich in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Wird durch Alkalien zersetzt.

2. ***γ-Oxy-γ-[naphthyl-(2)]-propan-a.β-dicarbonsäure, γ-[Naphthyl-(2)]-itamalsäure*** $C_{15}H_{14}O_5 = C_{10}H_7\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Auflösen von γ-[Naphthyl-(2)]-paraconsäure in verd. Kalilauge und Ansäuern der Lösung unter starker Kühlung (BEHREND, LUDEWIG, *A.* **379**, 357). — Krystalle mit 2 H_2O (?) (aus mit Wasser gesättigtem Äther). Schmilzt bei 124—125° unter Wasserabgabe; geht bei weiterem Erhitzen in γ-[Naphthyl-(2)]-paraconsäure über.

5. γ-Oxy-β-methyl-γ-[naphthyl-(2)]-propan-α.β-dicarbonsäure, β-Methyl-γ-[naphthyl-(2)]-itamalsäure

$C_{16}H_{16}O_5 = C_{10}H_7\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Zwei stereoisomere Lactone (Syst. No. 2619) entstehen bei der Kondensation von β-Naphthaldehyd mit Brenzweinsäure (BEHREND, KLINCKHARD, *A.* **379**, 367).

h) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_5$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{14}H_{10}O_5$.

1. ***4-Oxy-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2'), 4-Oxy-diphensäure*** $C_{14}H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel *(S. 527)*. Farblose Krystalle (aus Benzaldehyd). F: 245,5—246,5° (MUDROVČIĆ, *M.* **34**, 1441).

HO_2C CO_2H / $HO\cdot$

2. ***3-Oxy-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4')*** $C_{14}H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* In sehr geringer Menge durch Überführen von 3-Oxy-benzidin in das Dinitril der 3-Oxy-diphenyl-

OH / $HO_2C\cdot$ $\cdot CO_2H$

[1]) Nach SCHÖNBERG, KELLER (*B.* **56**, 1642) dürfte die obige Säure unreine 4-Äthoxybenzoesäure gewesen sein.

dicarbonsäure-(4.4') und nachfolgendes Verseifen (MUDROVČIĆ, *M.* **34**, 1432). Entsteht in höherer Ausbeute, wenn man von 3-Äthoxy-benzidin ausgeht und die erhaltene Äthersäure mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor im Rohr auf 150—160° erhitzt oder besser mit Phenol und Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) kocht (M., *M.* **34**, 1433). — Nadeln (aus Methanol oder Eisessig); krystallisiert aus verd. Methanol mit $1H_2O$. F: 324—325° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Essigester, fast unlöslich in Wasser, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — $K_2C_{14}H_8O_5$. Krystalle mit $1H_2O$ (aus verd. Alkohol). — $Ag_2C_{14}H_8O_5$. Hellbraunes Pulver.

3-Oxy-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4')-methylester-(4) $C_{15}H_{12}O_5 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt 3-Oxy-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4') mit 1 Mol ihres Dikaliumsalzes und viel Methyljodid ohne Lösungsmittel auf 125° oder in methylalkoholischer Lösung auf 135° (MUDROVČIĆ, *M.* **34**, 1439). — Nadeln (aus Benzol). F: 215—216°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Äther. — Gibt keine Färbung mit Eisenchlorid.

3-Oxy-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4')-methylester-(4') $C_{15}H_{12}O_5 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen des Dimethylesters (s. u.) mit 1 Mol methylalkoholischer Kalilauge (MUDROVČIĆ, *M.* **34**, 1437). — Blättchen (aus Alkohol oder verd. Alkohol) oder Nadeln (aus Benzol). F: 240—241,5° (Zers.). Leicht löslich in Methanol, Benzol, Chloroform und Äther. — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine intensive Violettfärbung. — $KC_{15}H_{11}O_5$. Nadeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

3-Oxy-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4')-dimethylester $C_{16}H_{14}O_5 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen der Säure mit methylalkoholischer Schwefelsäure (MUDROVČIĆ, *M.* **34**, 1434). — Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 168°. Ziemlich leicht löslich in Äther, sehr leicht in Benzol.

3-Acetoxy-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4')-dimethylester $C_{18}H_{16}O_6 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid und Natriumacetat (MUDROVČIĆ, *M.* **34**, 1435). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 119°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol.

2. Oxy-carbonsäuren $C_{15}H_{12}O_5$.

1. ***2.3'.4'-Trioxy-stilben-α-carbonsäure, α-[2-Oxy-phenyl]-β-[3.4-dioxy-phenyl]-acrylsäure, 3.4-Dioxy-α-[2-oxy-phenyl]-zimtsäure*** $C_{15}H_{12}O_5$, s. nebenstehende Formel.

$HO \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C_6H_4(OH)$

2'-Nitro-3'.4'-dimethoxy-2-äthoxy-stilben-α-carbonsäure, 2-Nitro-3.4-dimethoxy-α-[2-äthoxy-phenyl]-zimtsäure $C_{19}H_{19}O_7N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(NO_2) \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2-äthoxy-phenylessigsaurem Natrium mit 2-Nitroveratrumaldehyd und Essigsäureanhydrid im Rohr auf 100° (PSCHORR, ZEIDLER, *A.* **373**, 77). — Gelbe Krystalle (aus Methanol). F: 196°.

2. ***3.3'.4'-Trioxy-stilben-α-carbonsäure, α-[3-Oxy-phenyl]-β-[3.4-dioxy-phenyl]-acrylsäure, 3.4-Dioxy-α-[3-oxy-phenyl]-zimtsäure*** $C_{15}H_{12}O_5$, s. nebenstehende Formel.

$HO \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C_6H_4(OH)$

2'-Nitro-3.3'.4'-trimethoxy-stilben-α-carbonsäure, 2-Nitro-3.4-dimethoxy-α-[3-methoxy-phenyl]-zimtsäure $C_{18}H_{17}O_7N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(NO_2) \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 3-methoxy-phenylessigsaurem Natrium mit 2-Nitro-veratrumaldehyd und Essigsäureanhydrid auf 100° (PSCHORR, *A.* **391**, 45). — Gelbliche Nadeln (aus Methanol oder 50%iger Essigsäure). F: 171°.

6-Brom-2'-nitro-3.3'.4'-trimethoxy-stilben-α-carbonsäure, 2-Nitro-3.4-dimethoxy-α-[6-brom-3-methoxy-phenyl]-zimtsäure $C_{18}H_{16}O_7NBr = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(NO_2) \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 6-brom-3-methoxy-phenylessigsaurem Natrium mit 2-Nitro-veratrumaldehyd und Acetanhydrid (PSCHORR, *A.* **391**, 51). — Blättchen (aus Methanol). F: 209—211°. — $NH_4C_{18}H_{15}O_7NBr$. Nadeln.

3. ***β-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-α-propylen-α.γ-dicarbonsäure, β-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-glutaconsäure*** $C_{15}H_{12}O_5 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot C(CH_2 \cdot CO_2H):CH \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 5.6-Benzo-cumarin-essigsäure-(4) mit Natronlauge (DEY, *Soc.* **107**, 1628). — Gelbes Krystallpulver. Riecht angenehm. F: 174° (Zers.). — Liefert beim Umkrystallisieren das Ausgangsmaterial zurück. Beim Schmelzen entsteht 4-Methyl-5.6-benzo-cumarin (Syst. No. 2467). — $Ag_2C_{15}H_{10}O_5$. Gelblicher Niederschlag.

3. Oxy-carbonsäuren $C_{18}H_{18}O_5$.

1. ***δ-Oxy-β.δ-diphenyl-butan-α.α-dicarbonsäure, [γ-Oxy-α.γ-diphenyl-propyl]-malonsäure*** $C_{18}H_{18}O_5 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* In geringer Menge neben δ-Oxy-β.δ-diphenyl-n-valeriansäure bei der Reduktion von [α-Phenyl-β-benzoyl-äthyl]-malonsäure mit Natriumamalgam (DAVIS, *Am. Soc.* **41**, 1136). — Nadeln mit 2 H_2O (aus Wasser). F: 190—195° (Zers.).

2. ***β-Oxy-β.γ-diphenyl-butan-α.δ-dicarbonsäure, β-Oxy-β.β'-diphenyl-adipinsäure*** $C_{18}H_{18}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von β-Oxy-β.β'-diphenyl-α.β-dihydro-muconsäure (S. 265) mit Natriumamalgam in alkal. Lösung auf 50—60° (BESCHKE, *A.* **391**, 137). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt oder erweicht unscharf bei 195—198°; hierbei oder beim Kochen mit Eisessig und konz. Salzsäure wird Wasser abgespalten unter Bildung von 5-Oxo-2.3-diphenyl-tetrahydrofuran-essigsäure-(2) (Syst. No. 2619). Den Äthylester dieser Säure erhält man beim Behandeln von β-Oxy-β.β'-diphenyl-adipinsäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff. — $Ag_2C_{18}H_{16}O_5$. Krystallinischer, lichtbeständiger Niederschlag. Schwer löslich.

i) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_5$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{15}H_{10}O_5$.

1. ***3.5.6-Trioxy-phenanthren-carbonsäure-(1)*** $C_{15}H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Phenanthrengerüst mit CO_2H; HO OH OH]

3.5.6-Trimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(1) $C_{18}H_{16}O_5 = (CH_3\cdot O)_3C_{14}H_6\cdot CO_2H$ (*S. 530*). *B.* Bei der Oxydation von 3.5.6-Trimethoxy-1-vinyl-phenanthren mit Permanganat in wasserfreiem Aceton bei —10° (PSCHORR, *A.* **373**, 65). — Liefert beim Erhitzen unter vermindertem Druck den Methylester (s. u.). Beim Erhitzen des Silbersalzes unter 12 mm Druck auf 250—280° erhält man 3.4.6-Trimethoxy-phenanthren (?) und andere Produkte.

Methylester $C_{19}H_{18}O_5 = (CH_3\cdot O)_3C_{14}H_6\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure durch Erhitzen unter vermindertem Druck oder durch Kochen mit Methanol und konz. Schwefelsäure (PSCHORR, *A.* **373**, 66). — Gelbliche Nadeln (aus Methanol). F: 101—102°.

Äthylester $C_{20}H_{20}O_5 = (CH_3\cdot O)_3C_{14}H_6\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln der Säure (s. o.) mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (PSCHORR, *A.* **373**, 66). — Blättchen (aus Methanol). F: 83—84°.

Hydrazid $C_{18}H_{18}O_4N_2 = (CH_3\cdot O)_3C_{14}H_6\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Man erhitzt den Äthylester mit Alkohol und Hydrazinhydrat im Rohr auf 105° (PSCHORR, *A.* **373**, 66). — Nadeln (aus Alkohol). F: 176—177°.

2. ***4.5.6-Trioxy-phenanthren-carbonsäure-(1)*** $C_{15}H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Phenanthrengerüst mit CO_2H; HO OH OH]

4.5.6-Trimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(1) $C_{18}H_{16}O_5 = (CH_3\cdot O)_3C_{14}H_6\cdot CO_2H$. *B.* Aus der Dimethylsulfat-Verbindung des 4.5.6-Trimethoxy-1-[β-dimethylamino-äthyl]-phenanthrens (Syst. No. 1870) durch Kochen mit methylalkoholischer Natronlauge und Oxydation des entstandenen 4.5.6-Trimethoxy-1-vinyl-phenanthrens mit Permanganat in Aceton (KLEE, *Ar.* **252**, 253). — Gelbliche Blättchen oder Nadeln (aus Eisessig). F: 170—171°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Benzol mit violetter Fluorescenz. — Gibt beim Erhitzen mit Eisessig auf 220° im Rohr 3.4.5-Trimethoxy-phenanthren. Verhalten des Calciumsalzes beim Erhitzen im Vakuum: K., *Ar.* **252**, 256.

3. ***1.5.6-Trioxy-phenanthren-carbonsäure-(4)*** $C_{15}H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Phenanthrengerüst mit OH; HO OH CO_2H]

1.5.6-Trimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(4) $C_{18}H_{16}O_5 = (CH_3\cdot O)_3C_{14}H_6\cdot CO_2H$ (*S. 531*). F: 224—226° (PSCHORR, *A.* **373**, 70). — Gibt beim Erhitzen im Vakuum über den Schmelzpunkt 1.5.6-Trimethoxy-phenanthren.

5.6-Dimethoxy-1-äthoxy-phenanthren-carbonsäure-(4) $C_{19}H_{18}O_5 = (CH_3\cdot O)_2(C_2H_5\cdot O)C_{14}H_6\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 5.6-Dimethoxy-1-äthoxy-4-vinyl-phenanthren mit Permanganat in Aceton unter Kühlung (PSCHORR, *A.* **373**, 73). — Gelbliche Nadeln (aus Äther). F: 191° (korr.). — Liefert beim Erhitzen auf ca. 195—205° unter 15 mm Druck 5.6-Dimethoxy-1-äthoxy-phenanthren.

4. ***3.4.5-Trioxy-phenanthren-carbonsäure-(9)*** $C_{15}H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel.

HO$_2$C … OH HO OH

3.4.5-Trimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) $C_{18}H_{16}O_5 = (CH_3\cdot O)_3C_{14}H_6\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 8-Brom-3.4.5-trimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) in wäßrig-alkoholischer Natronlauge mit verkupfertem Zink (PSCHORR, *A.* **391**, 53). Beim Verkochen von diazotierter α-[3-Methoxy-phenyl]-β-[2-amino-3.4-dimethoxy-phenyl]-acrylsäure (Syst. No. 1913) mit verd. Schwefelsäure, neben geringen Mengen 3.4.7-Trimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) (PSCHORR, *A.* **391**, 46). — Prismen (aus Methanol). F: 234—235°. — Beim Erhitzen auf ca. 280° unter 15 mm Druck erhält man den Methylester (s. u.). Beim Erhitzen mit 20 Tln. Eisessig auf 210—220° entsteht 3.4.5-Trimethoxy-phenanthren.

Methylester $C_{19}H_{18}O_5 = (CH_3\cdot O)_3C_{14}H_6\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen der Säure (s. o.) unter 15 mm Druck auf ca. 280° (PSCHORR, *A.* **391**, 54). — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{19}H_{18}O_5 + C_6H_3O_7N_3$. Ziegelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 102°.

8-Brom-3.4.5-trimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) $C_{18}H_{15}O_5Br = (CH_3\cdot O)_3C_{14}H_5Br\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von diazotierter α-[6-Brom-3-methoxy-phenyl]-β-[2-amino-3.4-dimethoxy-phenyl]-acrylsäure (Syst. No. 1913) mit Kupferpulver in verd. Schwefelsäure (PSCHORR, *A.* **391**, 53). — Prismen (aus verd. Methanol). F: 220°.

5. ***3.4.7-Trioxy-phenanthren-carbonsäure-(9)*** $C_{15}H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel.

HO$_2$C … HO … HO OH

3.4.7-Trimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) $C_{18}H_{16}O_5 = (CH_3\cdot O)_3C_{14}H_6\cdot CO_2H$. *B.* In geringerer Menge neben 3.4.5-Trimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) beim Verkochen von diazotierter α-[3-Methoxy-phenyl]-β-[2-amino-3.4-dimethoxy-phenyl]-acrylsäure (Syst. No. 1913) mit verd. Schwefelsäure (PSCHORR, *A.* **391**, 47). — Nadeln (aus Methanol). F: 214°.

6. ***3.4.8-Trioxy-phenanthren-carbonsäure-(9)*** $C_{15}H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel.

HO CO$_2$H … HO OH

3.4-Dimethoxy-8-äthoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) $C_{19}H_{18}O_5 = (CH_3\cdot O)_2(C_2H_5\cdot O)C_{14}H_6\cdot CO_2H$. *B.* Beim Verkochen von diazotierter α-[2-äthoxy-phenyl]-β-[2-amino-3.4-dimethoxy-phenyl]-acrylsäure (Syst. No. 1913) mit wäßrig-methylalkoholischer Schwefelsäure (PSCHORR, ZEIDLER, *A.* **373**, 78). — Nadeln (aus Alkohol). F: 265°. — Liefert beim Erhitzen mit Eisessig auf 220° 5.6-Dimethoxy-1-äthoxy-phenanthren.

2. **γ-Oxy-β.γ-diphenyl-α-butylen-α.δ-dicarbonsäure, β-Oxy-β.β'-diphenyl-α.β-dihydro-muconsäure** $C_{18}H_{16}O_5 = HO_2C\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Die Salze erhält man beim Aufkochen von bei 137° schmelzendem β.β'-Dioxy-β.β'-diphenyl-adipinsäurediäthylester (S. 281), von 5-Oxo-2.3-diphenyl-2.5-dihydro-furan-essigsäure-(2) (?) (Syst. No. 2619) oder dem Dilacton der racemischen β.β'-Dioxy-β.β'-diphenyl-adipinsäure (Syst. No. 2768) mit Barytwasser oder wäßr. oder alkoh. Alkalilauge (BESCHKE, *A.* **391**, 132; vgl. *A.* **384**, 160). — Ist nur in Form von Salzen bekannt; geht beim Ansäuern der Lösungen in 5-Oxo-2.3-diphenyl-2.5-dihydro-furan-essigsäure-(2) (?) über (B., *A.* **391**, 132). Die Salze gehen beim Kochen mit Alkalilauge bezw. Barytwasser in die Salze der β.β'-Diphenyl-muconsäure über (B., *A.* **391**, 132). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung erhält man β-Oxy-β.β'-diphenyl-adipinsäure (S. 264) (B., *A.* **391**, 137). — $Na_2C_{18}H_{14}O_5 + 3H_2O$. Krystalle. Reagiert in wäßr. Lösung stark alkalisch (B., *A.* **391**, 134). Verliert bei 90° 2 H_2O; das entstandene Salz liefert bei weiterem Erhitzen auf 140—150° das wasserfreie Natriumsalz der β.β'-Diphenyl-muconsäure (B., *A.* **391**, 184). — $BaC_{18}H_{14}O_5$. Krystalle (aus Wasser).

k) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_5$.

Oxy-carbonsäuren $C_{18}H_{14}O_5$.

1. ***2.4-Dioxy-1-[α-oxy-benzyl]-naphthalin-carbonsäure-(3), 1.3-Dioxy-4-[α-oxy-benzyl]-naphthoesäure-(2), Phenyl-[2.4-dioxy-3-carboxy-naphthyl-(1)]-carbinol*** $C_{18}H_{14}O_5$, s. nebenstehende Formel.

CH(OH)·C$_6$H$_5$ … ·OH … ·CO$_2$H … OH

1.3-Dioxy-4-[α-methoxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-äthylester $C_{21}H_{20}O_5 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot C_{10}H_4(OH)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 1.3-Di-

oxy-4-[α-chlor-benzyl]-naphthoesäure-(2)-äthylester mit Methanol (NOWAK, *M.* 35, 919). — Gelbe Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 151°. Leicht löslich in Aceton, Benzol und Äther, schwerer in Methanol.

1.3-Dioxy-4-[α-äthoxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-äthylester $C_{22}H_{22}O_5 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot C_{10}H_4(OH)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von 1.3-Dioxy-4-[α-chlor-benzyl]-naphthoesäure-(2)-äthylester mit Alkohol (NOWAK, *M.* 35, 920). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 204°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol und Äther.

1.3-Diacetoxy-4-[α-acetoxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-äthylester $C_{26}H_{24}O_8 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_{10}H_4(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man kocht 1.3-Dioxy-4-[α-chlor-benzyl]-naphthoesäure-(2)-äthylester oder die entsprechende Bromverbindung mit Essigsäureanhydrid (NOWAK, *M.* 35, 918). — Gelblich, amorph. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin.

Bis-[α-(2.4-dioxy-3-carbäthoxy-naphthyl-1)-benzyl]-äther $C_{40}H_{34}O_9 = [(HO)_2C_{10}H_4(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(C_6H_5)]_2O$. *B.* Durch Zusatz von wäßr. Aceton zu einer Aceton-Lösung von 1.3-Dioxy-4-[α-chlor-benzyl]-naphthoesäure-(2)-äthylester oder der entsprechenden Bromverbindung (NOWAK, *M.* 35, 916). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Aceton). F: 191°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Aceton, sehr schwer in Ligroin.

2. ***2-Oxy-1-[4.α-dioxy-benzyl]-naphthalin-carbonsäure-(3), 3-Oxy-4-[4.α-dioxy-benzyl]-naphthoesäure-(2), [4-Oxy-phenyl]-[2-oxy-3-carboxy-naphthyl-(1)]-carbinol*** $C_{18}H_{14}O_5$, s. nebenstehende Formel.

CH(OH)·C_6H_4·OH; naphthalene ring with ·OH and ·CO_2H [structural formula]

3-Oxy-4-[α-oxy-4-methoxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{20}H_{18}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Wasser auf eine Aceton-Lösung von 3-Oxy-4-[α-chlor-4-methoxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester bei gewöhnlicher Temperatur (WEISHUT, *M.* 34, 1553). — Gelbliche Blättchen (aus wäßr. Aceton). F: 129° bis 130°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und heißem Essigester, schwer in Äther und Ligroin. — Wird durch siedendes Methanol in die nachstehende Verbindung übergeführt. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung.

3-Oxy-4-[4.α-dimethoxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{21}H_{20}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man kocht 3-Oxy-4-[α-chlor-4-methoxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester oder die vorangehende Verbindung mit Methanol (WEISHUT, *M.* 34, 1556). — Gelbliche Tafeln (aus Benzol + Methanol). F: 176—177°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und heißem Essigester, schwer in Aceton, Ligroin und Alkohol. — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die benzolische Lösung entsteht 3-Oxy-4-[α-chlor-4-methoxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester (W., *M.* 34, 1564).

Bis-[4-methoxy-α-(2-oxy-3-carbomethoxy-naphthyl-1)-benzyl]-äther $C_{40}H_{34}O_9 = [HO \cdot C_{10}H_5(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)]_2O$. *B.* Beim Kochen von 3-Oxy-4-[α-chlor-4-methoxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester mit wasserhaltigem Aceton (WEISHUT, *M.* 34, 1555). — Gelbe Prismen mit Benzol (aus Benzol). Verliert das Krystallbenzol beim Aufbewahren, vollständig im Vakuum bei 70° und schmilzt dann bei 202—204°. Leicht löslich in Chloroform, heißem Essigester und Aceton, schwer in Ligroin, Äther, Methanol und Alkohol.

3. ***γ-Oxy-β.γ-diphenylen-α-butylen-α.δ-dicarbonsäure, β-Oxy-β.β'-diphenylen-α.β-dihydro-muconsäure*** $C_{18}H_{14}O_5 = \begin{matrix} C_6H_4\text{—}C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ C_6H_4\text{—}C:CH \cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Das Lacton [5-Oxo-2.3-diphenylen-2.5-dihydro-furan-essigsäure-(2), Syst. No. 2619] entsteht beim Erwärmen von Phenanthrenchinon mit Bromessigester und Zink in Benzol; man kocht das Lacton mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge oder mit Barytwasser (BESCHKE, *A.* 398, 279, 281). — Ist nur in Form von Salzen bekannt; beim Ansäuern der Lösungen entsteht wieder das Lacton. Das Natriumsalz liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam, mit Zinkstaub und Natronlauge oder mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in alkalischer Lösung Phenanthren-diessigsäure-(9.10). — $Na_2C_{18}H_{12}O_5$. Krystalle. Schwer löslich in Alkohol. — $BaC_{18}H_{12}O_5$. Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser.

4. ***δ-Oxy-β.γ-diphenylen-α-butylen-α.δ-dicarbonsäure, α-Oxy-β.β'-diphenylen-α.β-dihydro-muconsäure*** $C_{18}H_{14}O_5 = \begin{matrix} C_6H_4\text{—}CH \cdot CH(OH) \cdot CO_2H \\ C_6H_4\text{—}C:CH \cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Das Lacton [4.5-Diphenylen-5.6-dihydro-pyron-(2)-carbonsäure-(6), Syst. No. 2619] entsteht beim Erhitzen von β.β'-Diphenylen-muconsäure auf 200°; man behandelt das Lacton mit heißer, wäßrig-alkoholischer Natronlauge (BESCHKE, *A.* 398, 290). — Ist nur in Form von Salzen bekannt; beim Ansäuern der Lösung des Natriumsalzes wird das Lacton zurückgebildet. — $Na_2C_{18}H_{12}O_5$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag_2C_{18}H_{12}O_5$.

1) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_5$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{20}H_{16}O_5$.

1. ***2.4'.4''-Trioxy-triphenylmethan-α-carbonsäure, 2.4'.4''-Trioxy-triphenylessigsäure*** $C_{20}H_{16}O_5 = (HO\cdot C_6H_4)_3C\cdot CO_2H$.

4'.4''-Dioxy-2-mercapto-triphenylessigsäure $C_{20}H_{16}O_4S = HS\cdot C_6H_4\cdot C(CO_2H)(C_6H_4\cdot OH)_2$. *B.* Das Lacton [2-Oxo-3.3-bis-(4-oxy-phenyl)-dihydro-thionaphthen, Syst. No. 2539] entsteht bei der Kondensation von Thionaphthenchinon mit Phenol (v. DANAILA, CANDEA, *C.* **1916** II, 489).

2.4'.4''-Trimercapto-triphenylessigsäure $C_{20}H_{16}O_2S_3 = (HS\cdot C_6H_4)_3C\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2539) entsteht bei der Kondensation von Thionaphthenchinon mit Thiophenol (v. DANAILA, CANDEA, *C.* **1916** II, 489).

2. ***2'.4'.α-Trioxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2), 2'.4'-Dioxy-triphenylcarbinol-carbonsäure-(2)*** $C_{20}H_{16}O_5 = (HO)_2C_6H_3\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2539) entsteht aus 2-Benzoyl-benzoesäure und Resorcin (BAEYER, *A.* **372**, 91).

3. ***2'.5'.α-Trioxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2), 2'.5'-Dioxy-triphenylcarbinol-carbonsäure-(2)*** $C_{20}H_{16}O_5 = (HO)_2C_6H_3\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2539) entsteht aus 2-Benzoyl-benzoesäure und Hydrochinon (BAEYER, *A.* **372**, 94).

4. ***3'.4'.α-Trioxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2), 3'.4'-Dioxy-triphenylcarbinol-carbonsäure-(2)*** $C_{20}H_{16}O_5 = (HO)_2C_6H_3\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2539) entsteht aus 2-Benzoyl-benzoesäure und Brenzcatechin (BAEYER, *A.* **372**, 93).

5. ***4'.4''.α-Trioxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2), 4'.4''-Dioxy-triphenylcarbinol-carbonsäure-(2), Phenolphthaleinsäure*** $C_{20}H_{16}O_5 = (HO\cdot C_6H_4)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. Das entsprechende Lacton $C_6H_4\langle {C(C_6H_4\cdot OH)_2 \atop CO} \rangle O$ (Phenolphthalein) s. Syst. No. 2539.

3'.5'.3''.5''-Tetrajod-4'.4''.α-trioxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2), 3'.5'.3''.5''-Tetrajod-4'.4''-dioxy-triphenylcarbinol-carbonsäure-(2), Tetrajod-phenolphthaleinsäure $C_{20}H_{12}O_5I_4 = (HO\cdot C_6H_2I_2)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 533)*. $Na_2C_{20}H_{10}O_5I_4 + 5\ C_2H_5\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von Tetrajodphenolphthalein (Syst. No. 2539) mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung (ORNDORFF, MAHOOD, *Am. Soc.* **40**, 946). Blaßgrüne Krystalle. Geht leicht in das Natriumsalz des Tetrajodphenolphthaleins über. — $KC_{20}H_{11}O_5I_4 + \frac{1}{2}\ H_2O$. *B.* Beim Kochen von Tetrajodphenolphthalein mit Kaliumacetat in 95%igem Alkohol (O., M., *Am. Soc.* **40**, 945). Farblose Krystalle. Schwer löslich in Wasser. Wird bei 140—145° grün unter Bildung des Monokaliumsalzes des Tetrajodphenolphthaleins. Beim Kochen mit Wasser entsteht Tetrajodphenolphthalein.

2. Oxy-carbonsäuren $C_{22}H_{20}O_5$.

1. ***4'.4''.α-Trioxy-2'.2''-dimethyl-triphenylmethan-carbonsäure-(2), 4'.4''-Dioxy-2'.2''-dimethyl-triphenylcarbinol-carbonsäure-(2)*** $C_{22}H_{20}O_5 = [CH_3\cdot C_6H_3(OH)]_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. Das entsprechende Lacton (m-Kresolphthalein) s. Syst. No. 2539.

2. ***4'.4''.α-Trioxy-3'.3''-dimethyl-triphenylmethan-carbonsäure-(2), 4'.4''-Dioxy-3'.3''-dimethyl-triphenylcarbinol-carbonsäure-(2)*** $C_{22}H_{20}O_5 = [CH_3\cdot C_6H_3(OH)]_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. Das entsprechende Lacton (o-Kresolphthalein) s. Syst. No. 2539.

3. Oxy-carbonsäuren $C_{23}H_{22}O_5$.

1. ***α.γ.δ-Trioxy-α.β.δ-triphenyl-butan-α-carbonsäure, α.γ.δ-Trioxy-α.β.δ-triphenyl-n-valeriansäure*** $C_{23}H_{22}O_5 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von α-Oxo-α.γ.ε-triphenyl-β.γ;δ.ε-dioxido-pentan mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BODFORSS, *B.* **51**, 201). — Nadeln (aus Methanol). F: 178—179° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Tribenzoat $C_{44}H_{34}O_8 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(O\cdot CO\cdot C_6H_5)(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln der Säure mit Benzoylchlorid in Pyridin (BODFORSS, *B.* **51**, 201). — Krystalle (aus Alkohol + Ligroin). F: 150—150,5°.

2. ***β-[2-Oxy-phenyl]-α.β-bis-[4-oxy-2-methyl-phenyl]-propionsäure*** $C_{23}H_{22}O_5 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH[C_6H_3(CH_3)(OH)]\cdot CH[C_6H_3(CH_3)(OH)]\cdot CO_2H$.

β-**[2-Methoxy-phenyl]-*α.β*-bis-[4-oxy-2-methyl-phenyl]-propionsäure** $C_{24}H_{24}O_5 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH[C_6H_3(CH_3)(OH)]\cdot CH[C_6H_3(CH_3)(OH)]\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von *α.β*-Dibrom-*β*-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure mit m-Kresol auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten (STOERMER, FRIEMEL, *B.* **44**, 3264). — Nadeln (aus verd. Aceton). F: 274°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Benzol. Ist in konz. Schwefelsäure unverändert löslich.

Methylester $C_{25}H_{26}O_5 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH[C_6H_3(CH_3)(OH)].CH[C_6H_3(CH_3)(OH)]\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln der Säure (s. o.) mit Methanol und Chlorwasserstoff (STOERMER, FRIEMEL, *B.* **44**, 3264). — Säulen (aus Alkohol). F: 225°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Aceton, schwer in Benzol und Ligroin. Löslich in Alkalilaugen, unlöslich in Alkalicarbonat-Lösung.

β-**[2-Methoxy-phenyl]-*α.β*-bis-[4-(4-nitro-benzoyloxy)-2-methyl-phenyl]-propionsäure-methylester** $C_{39}H_{32}O_{11}N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH[C_6H_3(CH_3)(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2)]\cdot CH[C_6H_3(CH_3)(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2)]\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen der vorangehenden Verbindung mit 4-Nitro-benzoylchlorid und 10%iger Natronlauge auf dem Wasserbad (STOERMER, FRIEMEL, *B.* **44**, 3264). — Hellgelbe Tafeln (aus Eisessig). F: 216°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

4. Oxy-carbonsäuren $C_{28}H_{32}O_5$.

1. ***4.4'.α-Trioxy-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-triphenylmethan-carbonsäure-(2''), 4.4'-Dioxy-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-triphenylcarbinol-carbonsäure-(2'')*** $C_{28}H_{32}O_5 = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)]_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. Das entsprechende Lacton (Thymolphthalein) s. Syst. No. 2539.

2. ***4.4'.α-Trioxy-5.5'-dimethyl-2.2'-diisopropyl-triphenylmethan-carbonsäure-(2''), 4.4'-Dioxy-5.5'-dimethyl-2.2'-diisopropyl-triphenylcarbinol-carbonsäure-(2'')*** $C_{28}H_{32}O_5 = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)]_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. Das entsprechende Lacton (Carvacrolphthalein) s. Syst. No. 2539.

m) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_5$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{24}H_{22}O_5$.

1. ***β-Oxy-α.γ-bis-[2-carboxy-phenyl]-β-o-tolyl-propan*** $C_{24}H_{22}O_5 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)_2$. *B.* Neben o-Toluylsäure bei Einw. von Magnesium auf 2-Brommethyl-benzoesäure-äthylester in Äther und nachfolgender Verseifung (SALKIND, SCHMIDT, Ж. **46**, 683; *C.* **1915** I, 833). — Amorph. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton. — $Ag_2C_{24}H_{20}O_5$. Schwer löslich in Wasser.

Acetat $C_{26}H_{24}O_6 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_3)(CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)_2$. *B.* Beim Erwärmen der Säure (s. o.) mit Acetanhydrid auf 135° (SALKIND, SCHMIDT, Ж. **46**, 684; *C.* **1915** I, 833). — Löslich in Äther. — $Ag_2C_{26}H_{22}O_6$.

2. ***β-Oxy-α.γ-bis-[3-carboxy-phenyl]-β-m-tolyl-propan*** $C_{24}H_{22}O_5 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)_2$. *B.* Durch Umsetzung von 3-Brommethyl-benzoesäure-äthylester mit Magnesium in Äther und Verseifung des Reaktionsprodukts (SALKIND, SCHMIDT, Ж. **46**, 685; *C.* **1915** I, 833). — Amorph. Färbt sich bei 250° gelb, zersetzt sich bei 280°. Sehr wenig löslich in Wasser und Benzol, leichter in Äther und Essigsäure, leicht löslich in Alkohol und Aceton. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat 3-Methyl-desoxybenzoin-carbonsäure-(3'). — $Ag_2C_{24}H_{20}O_5$.

Acetat $C_{26}H_{24}O_6 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_3)(CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)_2$. *B.* Beim Erhitzen der Säure (s. o.) mit Acetanhydrid auf 135° (SALKIND, SCHMIDT, Ж. **46**, 686; *C.* **1915** I, 833). — $Ag_2C_{26}H_{22}O_6$.

2. γ-Oxy-β.δ-diphenyl-γ-[β-phenäthyl]-pentan-α.ε-dicarbonsäure, γ-Oxy-β.β'-diphenyl-γ-[β-phenäthyl]-pimelinsäure $C_{27}H_{28}O_5 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)[CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H]_2$. *B.* Bei Einw. von Magnesium auf *β*-Brom-*β*-phenyl-

propionsäureäthylester in Äther und nachfolgender Verseifung, neben anderen Produkten (SALKIND, Ж. **46**, 494; *C.* **1914** II, 1269). — Weiße Flocken. Schmilzt unscharf bei 108° bis 111°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton. — $Ag_2C_{27}H_{26}O_5$.

Acetat $C_{29}H_{30}O_6 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_3)[CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H]_2$. *B.* Beim Erhitzen der Säure (s. o.) mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 140° (SALKIND, Ж. **46**, 494; *C.* **1914** II, 1269). — Amorph. — $Ag_2C_{29}H_{28}O_6$.

3. δ-Oxy-γ.ε-diphenyl-δ-[α-methyl-β-phenyl-äthyl]-heptan-β.ζ-dicarbonsäure, γ-Oxy-α.α'-dimethyl-β.β'-diphenyl-γ-[α-methyl-β-phenyl-äthyl]-pimelinsäure $C_{30}H_{34}O_5 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C(OH)[CH(C_6H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Neben β-Phenyl-isobuttersäure bei Einw. von Magnesium auf β-Brom-β-phenyl-isobuttersäureäthylester und nachfolgendem Verseifen (SALKIND, GRABOWSKI, Ж. **46**, 507; *C.* **1914** II, 1270). — Amorph. F: 104—105°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. — $Ag_2C_{30}H_{32}O_5$.

Acetat $C_{32}H_{36}O_6 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_3)[CH(C_6H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Beim Erhitzen der Säure (s. o.) mit Acetanhydrid (SALKIND, GRABOWSKI, Ж. **46**, 507; *C.* **1914** II, 1270). — $Ag_2C_{32}H_{34}O_6$.

4. δ-Oxy-β.ζ-dimethyl-γ.ε-diphenyl-δ-[α.α-dimethyl-β-phenyl-äthyl]-heptan-β.ζ-dicarbonsäure, γ-Oxy-α.α.α'.α'-tetramethyl-β.β'-diphenyl-γ-[α.α-dimethyl-β-phenyl-äthyl]-pimelinsäure $C_{33}H_{40}O_5 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C(OH)[CH(C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H]_2$. *B.* Als Hauptprodukt bei Einw. von Magnesium auf β-Brom-α.α-dimethyl-hydrozimtsäureäthylester in Äther und nachfolgendem Verseifen (SALKIND, Ж. **46**, 497; *C.* **1914** II, 1269). — Flocken. F: 74—80°. — $Ag_2C_{33}H_{38}O_5$.

Acetat $C_{35}H_{42}O_6 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_3)[CH(C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H]_2$. *B.* Beim Erhitzen der Säure (s. o.) mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 150° (SALKIND, Ж. **46**, 498; *C.* **1914** II, 1269). — Amorph.

n) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_5$.

[4-Oxy-phenyl]-[2-carboxy-phenyl]-[4-oxy-naphthyl-(1)]-carbinol $C_{24}H_{18}O_5 = (HO\cdot C_6H_4)(HO\cdot C_{10}H_6)C(OH)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2542) entsteht beim Erhitzen von 2-[4-Oxy-benzoyl]-benzoesäure mit α-Naphthol (ORNDORFF, MURRAY, *Am. Soc.* **39**, 685).

o) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-32}O_5$.

1. Diphenyl-[4-oxy-3-carboxy-naphthyl-(1)]-essigsäure $C_{25}H_{18}O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Benzilsäure mit 1-Oxy-naphthoesäure-(2) und Zinntetrachlorid in Benzol (ZALESKA-MAZURKIEWICZ, BISTRZYCKI, *B.* **45**, 1432). — Fast farblose Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 237—240° (unter Abspaltung von CO_2). Unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol, sehr schwer in Eisessig und Toluol, fast unlöslich in Chloroform und Äther. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 50—60° Diphenyl-[4-oxy-3-carboxy-naphthyl-(1)]-carbinol (S. 228).

$(C_6H_5)_2C\cdot CO_2H$ (Naphthalinring) $\cdot CO_2H$, OH

Monomethylester, Diphenyl-[4-oxy-3-carbomethoxy-naphthyl-(1)]-essigsäure $C_{26}H_{20}O_5 = (HO)(CH_3\cdot O_2C)C_{10}H_5\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von Benzilsäure mit 1-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester und Zinntetrachlorid in Benzol (ZALESKA-MAZURKIEWICZ, BISTRZYCKI, *B.* **45**, 1433). — Täfelchen (aus verd. Methanol). F: ca. 229° (Zers.).

Dimethylester (?) $C_{27}H_{22}O_5 = (HO)(CH_3\cdot O_2C)C_{10}H_5\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ (?). *B.* Beim Erhitzen der Säure (s. o.) mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge auf 100° (ZALESKA-MAZURKIEWICZ, BISTRZYCKI, *B.* **45**, 1434). — Täfelchen (aus verd. Methanol), Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 211—212°. Sehr wenig löslich in Methanol, leicht in siedendem Benzol.

2. Di-p-tolyl-[4-oxy-3-carboxy-naphthyl-(1)]-essigsäure $C_{27}H_{22}O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1-Oxy-naphthoesäure-(2) mit p-Tolilsäure und Zinntetrachlorid in Benzol (ZALESKA-MAZURKIEWICZ, BISTRZYCKI, *B.* 45, 1437). — Tafeln mit 1 C_2H_6O (aus verd. Alkohol). F: 216° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwer in absol. Alkohol, sehr schwer in Toluol. Löslich in warmer Bicarbonat-Lösung. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 50—55° Di-p-tolyl-[4-oxy-3-carboxy-naphthyl-(1)]-carbinol (S. 229).

$(CH_3\cdot C_6H_4)_2C\cdot CO_2H$ / $\cdot CO_2H$ / OH

Dimethylester $C_{29}H_{26}O_5 = (HO)(CH_3\cdot O_2C)C_{10}H_5\cdot C(C_6H_4\cdot CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen der Säure (s. o.) mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge auf 100° (ZALESKA-MAZURKIEWICZ, BISTRZYCKI, *B.* 45, 1438). — Tafeln (aus Methanol). F: 233° (Zers.). Leicht löslich in siedendem Benzol, sehr schwer in Methanol. Unlöslich in verd. Alkalien.

p) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-34}O_5$.

4-Oxy-1-[9-carboxy-fluorenyl-(9)]-naphthalin-carbonsäure-(3), 1-Oxy-4-[9-carboxy-fluorenyl-(9)]-naphthoesäure-(2), [4-Oxy-3-carboxy-naphthyl-(1)]-diphenylenessigsäure $C_{25}H_{16}O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Diphenylenglykolsäure mit 1-Oxy-naphthoesäure-(2) und Zinntetrachlorid in Benzol (ZALESKA-MAZURKIEWICZ, BISTRZYCKI, *B.* 45, 1439). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Beim Erhitzen tritt bei ca. 170° eine vorübergehende Rotfärbung auf; schmilzt unter Zersetzung bei 213—223° (je nach der Schnelligkeit des Erhitzens). Bei Siedetemperatur schwer löslich in absol. Alkohol und Aceton, sehr schwer in Toluol. Mit grüner Farbe löslich in konz. Schwefelsäure.

OH / $\cdot CO_2H$ / $C<CO_2H$

q) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-36}O_5$.

[2-Carboxy-phenyl]-bis-[1 (oder 4)-oxy-naphthyl-(2 oder 1)]-carbinole $C_{28}H_{20}O_5 = (HO\cdot C_{10}H_6)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. Die entsprechenden Lactone (α-Naphtholphthaleine) s. Syst. No. 2545.

4. Oxy-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_6$.

Cyclohexantetrol-(1.3.4.5)-carbonsäure-(1), Chinasäure $C_7H_{12}O_6$, s. nebenstehende Formel. Die Stellungsbezeichnung gilt für die von „Chinasäure" abgeleiteten Namen.

HO CO₂H / $H_2C_6\ C^1\ _2CH_2$ / $HO\cdot HC^5\ \ _4CH\ ^3CH\cdot OH$ / OH

Linksdrehende Chinasäure, l-Chinasäure (*S. 535*). Zur Konstitution und Konfiguration vgl. H. O. L. FISCHER, DANGSCHAT, *B.* 65, 1009, 1014; vgl. ferner EMDE, *C.* 1918 I, 208. — Brechungsindices der Krystalle: BOLLAND, *M.* 31, 407. Chinasäure zeigt blaue Triboluminescenz (VAN ECK, *C.* 1911 II, 343). Kryoskopisches Verhalten und elektrische Leitfähigkeit von Chinasäure und von Gemischen aus Chinasäure und MoO_3 in Wasser: MAZZUCCHELLI, RANUCCI, *G.* 44 II, 136. Kryoskopisches Verhalten und elektrische Leitfähigkeit von Gemischen aus Chinasäure, MoO_3, H_2O_2 und Wasser: M., RA., *G.* 44 II, 433. Dichte, Brechungsindices und optische Drehung von Gemischen aus Chinasäure, MoO_3 und Wasser: RIMBACH, WINTGEN, *Ph. Ch.* 74, 249. Die optische Drehung von Gemischen aus Chinasäure, MoO_3 und Wasser nimmt mit abnehmender Konzentration zu; Anwesenheit von Wasserstoffperoxyd vermindert die Drehung (M., RA., SABATINI, *G.* 43 II, 51). Optische Drehung von Gemischen aus Chinasäure, Oxalsäure, MoO_3 und Wasser: M., RA., *G.* 44 II, 142. Geschwindigkeit der Verseifung von Methylacetat durch Gemische aus Chinasäure, MoO_3 und Wasser:

WINTGEN, *Z. anorg. Ch.* **74**, 288. — Bei Einw. von Sonnenlicht und Sauerstoff auf eine Lösung von Chinasäure in Wasser erhält man geringe Mengen Protocatechusäure und Hydrochinon (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **46**, 1562; *R. A. L.* [5] **22** I, 544). Zur Umwandlung von Chinasäure in Protocatechusäure durch Bakterien vgl. a. BEIJERINCK, *C.* **1911** I, 1232. — Schädigende Wirkung auf die Samenkeimung: SIGMUND, *Bio. Z.* **62**, 358.

Salze. Über Kupfersalze vgl. PICKERING, *Soc.* **99**, 178; **101**, 181. — $Nd(C_7H_{11}O_6)_3 + 5,5H_2O$. Schwach amethystfarbenes Krystallpulver (JAMES, HOBEN, ROBINSON, *Am. Soc.* **34**, 281). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Eu(C_7H_{11}O_6)_3 + 6H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol (J., R., *Am. Soc.* **35**, 758). — Uranosalz. Absorptionsspektrum des Uranosalzes und eines Gemisches mit chinasaurem Kalium in wäßr. Lösung im sichtbaren Gebiet: MAZZUCCHELLI, PERRET, *R. A. L.* [5] **22** II, 450. — $UO_2(C_7H_{11}O_6)_2$. $[\alpha]_D^{18}$: —73,5° (in Wasser; c = 9,6 für Chinasäure) (M., SABATINI, *G.* **45** II, 242). Rotationsdispersion und optische Drehung bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen: M., S. Drehung in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Ammoniak und Pyridin: M., S. Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung im sichtbaren Gebiet: M., P., *R. A. L.* [5] **22** II, 448. — Cinchoninsalz $C_{19}H_{22}ON_2 + C_7H_{12}O_6 + 10H_2O$. Krystalle. Wird bei 190° braun, schmilzt bei 195—196° (Zers.) (ECHTERMEIER, *Ar.* **244**, 39). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther. — Cinchonidinsalz $C_{19}H_{22}ON_2 + C_7H_{12}O_6 + 4H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Wird bei 210° braun, schmilzt bei 216° (E., *Ar.* **244**, 40). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Äther. — Chininsalz $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_7H_{12}O_6 + 3H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Brechungsindices der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 415. F: 187—188° (E.). — Chinidinsalz $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_7H_{12}O_6 + 2H_2O$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 178—179° (E.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_7H_{12}O_6 + H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (E.).

5-[3.4-Dioxy-hydrocinnamoyloxy]-cyclohexantriol-(1.3.4)-carbonsäure-(1), 3-[3.4-Dioxy-hydrocinnamoyl]-1-chinasäure, Dihydrochlorogensäure, „Dihydrohemichlorogensäure" $C_{16}H_{20}O_9$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man reduziert Chlorogensäure mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung (GORTER, *A.* **379**, 128). — Nadeln (aus Alkohol). F: 167—168°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Wasser, schwer in Essigester, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 29°: $2,75 \times 10^{-4}$ (kolorimetrisch mit Methylviolett als Indicator bestimmt). — Beim Kochen mit Salzsäure oder bei Einw. von Kalilauge erhält man Hydrokaffeesäure (S. 205) und Chinasäure.

HO CO₂H / C / H₂C CH₂ [1]
HO · HO·⟨ ⟩·CH₂·CH₂·CO·O·HC·CH(OH)·CH·OH

Pentaacetyldihydrochlorogensäure $C_{26}H_{30}O_{14} = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_7(O \cdot CO \cdot CH_3)_3 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Dihydrochlorogensäure, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (GORTER, *A.* **379**, 130). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 182°.

Pentaacetylchlorogensäuredibromid $C_{26}H_{28}O_{14}Br_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_7(O \cdot CO \cdot CH_3)_3 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Pentaacetylchlorogensäure und 1 Mol Brom in Chloroform im Sonnenlicht (GORTER, *A.* **379**, 126). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 214—215°. Schwer löslich in siedendem Benzol. — Beim Erwärmen mit Kaliumjodid und Alkohol auf dem Wasserbad entsteht Pentaacetylchlorogensäure. Liefert beim Erhitzen mit Kalilauge Chinasäure und α-Brom-kaffeesäure.

Linksdrehende 5-[3.4-Dioxy-cinnamoyloxy]-cyclohexantriol-(1.3.4)-carbonsäure-(1), 3-[3.4-Dioxy-cinnamoyl]-1-chinasäure, Chlorogensäure $C_{16}H_{18}O_9$, s. nebenstehende Formel. *V.* Chlorogensaures Kalium-Kaffein bildet einen Bestandteil der Kaffeebohnen (PAYEN, *A. ch.* [3] **26**, 108; *A.* **60**, 289; GORTER, *A.* **358**, 328; hier auch ältere Literatur). Chlorogensäure kommt ferner vor in den Kaffeeblättern (G., *A.* **379**, 111); in den Blättern vieler ostindischer Pflanzen, besonders verbreitet bei Araliaceen, Convolvulaceen, Borraginaceen, Gesneriaceen, Acanthaceen und Compositen (GORTER, *Ar.* **247**, 188; vgl. indessen FREUDENBERG, *B.* **53**, 235; VAN DER HAAR, *C.* **1920** I, 654); in den Samen von Kopsia flavida Bl., Strychnos nux

HO CO₂H / C / H₂C CH₂ [1]
HO · HO·⟨ ⟩·CH:CH·CO·O·HC·CH(OH)·CH·OH

[1]) Zur Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] veröffentlichten Arbeiten von FREUDENBERG (*B.* **53**, 232) und H. O. L. FISCHER, DANGSCHAT (*B.* **65**, 1037).

vomica L. und Helianthus annuus L. (GORTER, *Ar.* **247**, 189, 199, 436; *A.* **379**, 111); im Milchsaft von Castilloa elastica und von Ficus elastica (G., *R.* **31**, 283, 284). — *Darst.* Man erhitzt Kaffeebohnen unter vermindertem Druck 2 Stdn. über P_2O_5 auf 100° und extrahiert sie nach dem Zerkleinern mit kaltem toluolhaltigem Wasser; der eingedampfte Auszug wird mit Alkohol versetzt und 2 Tage bei 0° aufbewahrt; man saugt das chlorogensaure Kalium-Kaffein ab, krystallisiert es erst aus 50%igem Alkohol, dann aus wenig Wasser um, entfernt das Kaffein durch Ausschütteln der warmen wäßrigen Lösung mit Chloroform und säuert mit verd. Schwefelsäure an; Ausbeute 1—2% der lufttrocknen Kaffeebohnen (FREUDENBERG, *B.* **53**, 237; K. FREUDENBERG, Die Chemie der natürlichen Gerbstoffe [Berlin 1920], S. 75; vgl. G., *A.* **358**, 336, 340; *C.* **1908** I, 867).

Nadeln mit 0,5 H_2O (aus Wasser). Schmeckt schwach sauer und adstringierend (GORTER, *A.* **358**, 341; *C.* **1908** I, 867). Das Krystallwasser entweicht im Vakuum bei 110° (FREUDENBERG, *B.* **53**, 238). F: 208° (unkorr.) (G., *Ar.* **247**, 184; *A.* **379**, 111). $[\alpha]_D^{26}$: —33,5° (in Wasser; c = 1), —32,7° (in Wasser; c = 3,0) (G., *A.* **358**, 341; *C.* **1908** I, 867); $[\alpha]_D^{26}$: —35,2° (in Wasser; p = 2,8) (G., *R.* **31**, 284). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, sehr wenig in Essigester, unlöslich in Chloroform, Äther und CS_2; Wasser löst ca. 4% (G., *A.* **358**, 341; *C.* **1908** I, 867); schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (FR., Gerbstoffe, S. 76). Löslich in verd. Kalilauge und in Barytwasser mit gelbroter Farbe (G., *A.* **358**, 342). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 27°: $2,2\times10^{-3}$ (kolorimetrisch bestimmt mit Methylviolett als Indicator) (G., *Ar.* **247**, 185; *A.* **379**, 113). Bei Einw. von Kaliumacetat und Kaffein in Alkohol entsteht chlorogensaures Kalium-Kaffein (G., *A.* **379**, 113). — Beim Erhitzen im Vakuum auf 240—250° entsteht Chinid (Syst. No. 2549) (GORTER, *A.* **379**, 122). Chlorogensäure reduziert Silbernitrat-Lösung beim Erwärmen (G., *A.* **358**, 341; *C.* **1908** I, 867). Beim Kochen mit MnO_2 und verd. Schwefelsäure tritt Chinon-Geruch auf (G., *A.* **358**, 341; *C.* **1908** I, 867). Beim Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure entsteht Benzoesäure (G., *A.* **379**, 122). Liefert bei Reduktion mit Natriumamalgam in schwach schwefelsaurer Lösung Dihydrochlorogensäure (S. 271) (G., *A.* **379**, 128). Chlorogensäure entfärbt Bromwasser (G., *A.* **358**, 342; *C.* **1908** I, 867). Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser auf 230° unter Bildung von Phenol (G., *A.* **379**, 122). Beim Kochen mit wäßr. Oxalsäure-Lösung, verd. Salzsäure oder verd. Schwefelsäure wird Chlorogensäure unter Abspaltung von CO_2 und Bildung von Kaffeesäure, Chinasäure und anderen Produkten zersetzt (G., *A.* **359**, 224; *C.* **1908** I, 868; *Ar.* **247**, 187; vgl. a. FREUDENBERG, *B.* **53**, 234); beim Behandeln mit verd. Kalilauge bei Zimmertemperatur erhält man ausschließlich Kaffeesäure und Chinasäure (G., *A.* **358**, 329; **359**, 217; *C.* **1908** I, 868). Bei Einw. von alkoh. Natronlauge oder Kalilauge entsteht ein gelber Niederschlag (G., *A.* **358**, 342; *C.* **1908** I, 867). Chlorogensäure gibt mit Gelatine in verd. Lösung erst auf Zusatz von Natriumchlorid, in konz. Lösung beim Erwärmen einen Niederschlag (G., *A.* **358**, 342; FR., *B.* **53**, 236). Chlorogensäure wird durch Penicillium- und Mucor-Arten (G., *Ar.* **247**, 189) oder durch Tannase (aus Aspergillus niger) (FR., *B.* **53**, 239) in Kaffeesäure und Chinasäure gespalten.

Farbenreaktionen. Chlorogensäure liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure einen blauvioletten Farbstoff (GORTER, *A.* **379**, 112). Löst sich in Ammoniak mit gelber Farbe, die Lösung wird an der Luft grün (PAYEN, *A. ch.* [3] **26**, 110; *A.* **60**, 289; G., *A.* **358**, 342; *C.* **1908** I, 867). Beim Erhitzen mit Zinkchlorid entsteht eine rote Schmelze (G., *A.* **358**, 342). Mit Ammoniummolybdat entsteht eine rote Färbung, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Ammoniumchlorid ein Niederschlag (G., *Ar.* **247**, 185). Liefert mit Uranylacetat in verd. Lösung eine rote Färbung, in konz. Lösung einen Niederschlag (G., *A.* **358**, 342). Chlorogensäure gibt in Bicarbonat-Lösung mit $KMnO_4$ eine grüne Färbung (FREUDENBERG, *B.* **53**, 235). Gibt mit $FeCl_3$ eine grüne Lösung, die bei Zusatz von Sodalösung blau und rotviolett wird (G., *A.* **358**, 341; *C.* **1908** I, 867). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird durch eine geringe Menge $FeCl_3$ rotviolett (G., *A.* **379**, 111).

Nachweis. Kocht man einige Milligramm Chlorogensäure (bezw. Chlorogensäure enthaltendes Pflanzenmaterial) 1 Stunde mit verd. Salzsäure, so erhält man eine rotviolette, kräftig blau fluorescierende Flüssigkeit, der das Reaktionsprodukt durch Äther mit gelblicher Farbe und blauer Fluorescenz entzogen wird; wird die äther. Lösung nach dem Waschen mit verd. $NaHCO_3$-Lösung und Wasser auf eine verd. Eisenchloridlösung gegossen, so tritt beim Umschütteln innerhalb 1—2 Minuten eine violette Färbung der wäßr. Schicht ein, während sich der Äther blaßgelb färbt (G., *Ar.* **247**, 187; *A.* **379**, 112; vgl. VAN DER HAAR, *Pharm. Weekbl.* **57** [1920], 194). Kaffeesäure gibt die gleiche Reaktion (CHARAUX, *C.* **1910** II, 1667; FREUDENBERG, *B.* **53**, 235). Man kocht die auf Chlorogensäure zu prüfenden Pflanzen 1 Stde. mit 5—10 Teilen 10%iger Schwefelsäure, filtriert, schüttelt den Auszug zweimal mit dem gleichen Vol. Äther und die äther. Schicht einmal mit $^1/_4$ Vol. Wasser aus, destilliert den Äther ab und löst den Rückstand in 50000 Tln. Wasser. Versetzt man diese Lösung mit 2 Tropfen 1%iger Ferrichlorid-Lösung, so färbt sie sich vorübergehend grünlich, auf weiteren

Zusatz von 2—3 Tropfen einer 1%igen Sodalösung dauernd blau. Gibt man zu der obigen Lösung einige Tropfen 10%ige Natronlauge, so färbt sich die Flüssigkeit rosa bis rot; diese Färbung ist nicht beständig und geht auf Zusatz von Säure in Gelb über (CHARAUX, *C.* **1910** II, 1667).

Salze. Verbindung des Kaliumsalzes mit Kaffein s. bei diesem (Syst. No. 4136). — $Mg(C_{16}H_{17}O_9)_2 + aq$. Prismen (aus verd. Alkohol) (GORTER, *A.* **358**, 344; *C.* **1908** I, 867). — $Ca(C_{16}H_{17}O_9)_2$. Schwefelgelb. Wird durch Wasser nahezu farblos (FREUDENBERG, *B.* **53**, 238). Wassergehalt des farblosen, Krystallwasser enthaltenden Salzes: G., *A.* **358**, **343**; *C.* **1908** I, 867; vgl. FR. — $Zn(C_{16}H_{17}O_9)_2 + aq$. Krystalle (aus verd. Alkohol) (G., *A.* **358**, 344; *C.* **1908** I, 867). — $Pb(C_{16}H_{17}O_9)_2 + aq$. Tafeln (G., *A.* **358**, 345; *C.* **1908** I, 867). — $Pb(C_{16}H_{17}O_9)_2 + 2PbO$. Gelber Niederschlag; färbt sich an der Luft, rasch bei 100°, grünlich (G., *A.* **358**, 346; *C.* **1908** I, 867).

1.3.4-Triacetyl-5-[3.4-dioxy-cinnamoyl]-chinasäure, Triacetylchlorogensäure $C_{22}H_{24}O_{12} = (HO)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_7(O\cdot CO\cdot CH_3)_3\cdot CO_2H$. *B.* Aus Pentaacetylchlorogensäure beim Kochen mit Anilin oder Kaliumacetat in Alkohol oder mit 20%iger Essigsäure (GORTER, *A.* **379**, 125). — Krystalle (aus Methanol). F: 150—152°. — Gibt mit $FeCl_3$ eine grüne Färbung.

1.3.4-Triacetyl-5-[3.4-diacetoxy-cinnamoyl]-chinasäure, Pentaacetylchlorogensäure $C_{26}H_{28}O_{14} = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_7(O\cdot CO\cdot CH_3)_3\cdot CO_2H$. *B.* Aus Chlorogensäure, Essigsäureanhydrid und einer geringen Menge konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (GORTER, *A.* **359**, 225; *C.* **1908** I, 867). Beim Kochen von Chlorogensäure mit Essigsäureanhydrid (G., *A.* **379**, 123). — Bitter schmeckende Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 181° (G., *A.* **379**, 123). Sehr leicht löslich in Chloroform, Phenol, Aceton, Essigester und heißem Benzol, löslich in Äther und Eisessig, schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff (G., *A.* **359**, 225; **379**, 124; *C.* **1908** I, 868). — Beim Kochen mit Anilin oder Kaliumacetat in Alkohol oder mit 20%iger Essigsäure entsteht Triacetylchlorogensäure (G., *A.* **379**, 125). Liefert mit 1 Mol Brom in Chloroform im Sonnenlicht Pentaacetylchlorogensäuredibromid (G., *A.* **379**, 126).

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_6$.

Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{16}O_6$.

1. ***α'-Oxy-α-[1-oxy-cyclohexyl]-bernsteinsäure*** $C_{10}H_{16}O_6 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{CH(CO_2H)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H}$. *B.* Das Lacton [4-Oxy-5-oxo-2.2-pentamethylen-tetrahydrofuran-carbonsäure-(3), Syst. No. 2624] entsteht beim Erhitzen von 1.1-Pentamethylen-cyclopropanol-(2)-dicarbonsäure-(2.3) (F: 217°) mit Wasser auf 240° (BEESLEY, INGOLD, THORPE, *Soc.* **107**, 1105). — $Na_2C_{10}H_{14}O_6$. — $Ag_2C_{10}H_{14}O_6$. Krystallpulver.

2. ***α.α'-Dioxy-β.β-pentamethylen-glutarsäure, Cyclohexan-diglykolsäure-(1.1)*** $C_{10}H_{16}O_6 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH)\cdot CO_2H}{CH(OH)\cdot CO_2H}$. *B.* Ein Natriumsalz ($Na_2C_{10}H_{14}O_6$; Krystalle) und ein Silbersalz ($Ag_2C_{10}H_{14}O_6$; weißes Pulver) wurden erhalten aus 4-Oxy-5-oxo-3.3-pentamethylen-tetrahydrofuran-carbonsäure-(2) vom Schmelzpunkt 145°; ein Silbersalz ($Ag_2C_{10}H_{14}O_6$) wurde erhalten aus 4-Oxy-5-oxo-3.3-pentamethylen-tetrahydrofuran-carbonsäure-(2) vom Schmelzpunkt 168° (BEESLEY, INGOLD, THORPE, *Soc.* **107**, 1101, 1103).

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_6$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_7H_6O_6$.

1. ***2.3.4.5-Tetraoxy-benzol-carbonsäure-(1), 2.3.4.5-Tetraoxy-benzoesäure*** $C_7H_6O_6 = (HO)_4C_6H\cdot CO_2H$.

2.4-Dioxy-3.5-dimethoxy-benzoesäure $C_9H_{10}O_6 = (CH_3\cdot O)_2(HO)_2C_6H\cdot CO_2H$. *B.* Man diazotiert 4-Oxy-3.5-dimethoxy-2-amino-benzoesäuremethylester in schwefelsaurer Lösung mit $NaNO_2$ und erhitzt das Reaktionsgemisch auf 100° (BOGERT, PLAUT, *Am. Soc.* **37**, 2732). — Hellgelbe Krystalle. F: 165° (Zers.). Löslich in Alkohol und Benzol. — Beim Erhitzen auf 220° und nachfolgenden Behandeln mit Dimethylsulfat und Natronlauge entsteht 1.2.3.4-Tetramethoxy-benzol (?). — Die Lösung wird durch $FeCl_3$ braun gefärbt.

3.5-Dimethoxy-2.4-diacetoxy-benzoesäure $C_{13}H_{14}O_8 = (CH_3 \cdot O)_2(CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H \cdot CO_2H$. *B.* Man kocht 2.4-Dioxy-3.5-dimethoxy-benzoesäure mit Acetanhydrid und Natriumacetat (BOGERT, PLAUT, *Am. Soc.* 37, 2733). — Krystalle. Zersetzt sich bei 162°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren.

2. ***2.3.4.6-Tetraoxy-benzol-carbonsäure-(1), 2.3.4.6-Tetraoxy-benzoesäure*** $C_7H_6O_6 = (HO)_4C_6H \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 1.2.3.5-Tetraoxy-benzol mit Kaliumbicarbonat und Wasser unter Durchleiten von CO_2 (NIERENSTEIN, *Soc.* 111, 5). — Nadeln mit $1 H_2O$ (aus sehr verd. Schwefelsäure). Wird bei 130—135° wasserfrei; F: 308° bis 310° (Zers.). — Färbt sich mit konz. Salpetersäure violett.

2.3.4.6-Tetramethoxy-benzoesäure $C_{11}H_{14}O_6 = (CH_3 \cdot O)_4C_6H \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung von 2.3.4.6-Tetramethoxy-benzoesäuremethylester (NIERENSTEIN, *Soc.* 111, 6). — Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 184—186°.

2.3.4.6-Tetraacetoxy-benzoesäure $C_{15}H_{14}O_{10} = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_4C_6H \cdot CO_2H$. Nadeln (aus Alkohol). F: 274—276° (NIERENSTEIN, *Soc.* 111, 6).

2.3.4.6-Tetrabenzoyloxy-benzoesäure $C_{35}H_{22}O_{10} = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_4C_6H \cdot CO_2H$. Nadeln (aus Alkohol). F: 248—249° (NIERENSTEIN, *Soc.* 111, 6).

2.3.4.6-Tetramethoxy-benzoesäuremethylester $C_{12}H_{16}O_6 = (CH_3 \cdot O)_4C_6H \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.4.6-Tetraoxy-benzoesäure und Diazomethan in Äther (NIERENSTEIN, *Soc.* 111, 6). — Nadeln (aus Benzol). *F:* 134—136°.

2.3.4.6-Tetramethoxy-benzoylchlorid $C_{11}H_{13}O_5Cl = (CH_3 \cdot O)_4C_6H \cdot COCl$. *B.* Man erwärmt 2.3.4.6-Tetramethoxy-benzoesäure mit PCl_5 (NIERENSTEIN, *Soc.* 111, 6). — Nadeln (aus Petroläther). F: 104°.

2. **Cyclohexadien-diol-(2.5)-dicarbonsäure-(1.4), 2.5-Dioxy-dihydroterephthalsäure** $C_8H_8O_6 = (HO)_2C_6H_4(CO_2H)_2$.

2.5-Diacetoxy-dihydroterephthalsäurediäthylester, O.O-Diacetyl-succinylobernsteinsäurediäthylester $C_{16}H_{20}O_8 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 542).* Absorptionsspektrum in Alkohol: GIBBS, BRILL, *C.* **1915** II, 393.

d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_6$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_8H_6O_6$.

1. ***3.4-Dioxy-benzol-dicarbonsäure-(1.2), 3.4-Dioxy-phthalsäure, Brenzcatechin-dicarbonsäure-(3.4), Norhemipinsäure*** $C_8H_6O_6 = (HO)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. Stellungsbezeichnung für die von „Norhemipinsäure" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel.

CO_2H (1), $\cdot CO_2H$ (2), $\cdot OH$ (3), OH (4); Ringstellen 1—6

3-Oxy-4-methoxy-phthalsäure, 4-Methyläther-norhemipinsäure $C_9H_8O_6 = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_2(CO_2H)_2$ *(S. 543).* *B.* Man erhitzt Hemipinsäure mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 100° (WEGSCHEIDER, KLEMENC, *M.* **32**, 385). — Verhalten beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure: ELBEL, *B.* **19**, 2312; W., KL.

3.4-Dimethoxy-phthalsäure, Hemipinsäure $C_{10}H_{10}O_6$, s. nebenstehende Formel *(S. 543)*; die Stellungsbezeichnung gilt für die von „Hemipinsäure" abgeleiteten Namen. — *B.* Man erwärmt 3.4-Dimethoxy-2-methyl-benzoesäure in Sodalösung mit $KMnO_4$ auf dem Wasserbad (PERKIN, *Soc.* **109**, 921). Bildung aus Alkaloiden: RABE, MCMILLIAN, *A.* **377**, 239, 241; FEIST, SANDSTEDE, *Ar.* **256**, 21. — F: 186—188° (R., McM.). — Bei Einw. von rauchender Salpetersäure (D: 1,52) bei 60° erhält man 5.6-Dinitro-2.3-dimethoxy-benzoesäure, eine Dinitrodimethoxybenzoesäure unbekannter Konstitution und 3.4.5-Trinitro-veratrol (WEGSCHEIDER, KLEMENC, *M.* **31**, 740; KL., *M.* **32**, 457). Hemipinsäure liefert beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin auf ca. 200° Norhemipinsäurephenylimid (Syst. No. 3241), mit salzsaurem Dimethylanilin Isovanillinsäure (S. 187) (KLEMENC, *B.* **49**, 1374, 1375).

CO_2H (1), $\cdot CO_2H$ (2), $\cdot O \cdot CH_3$ (3), $O \cdot CH_3$ (4); Ringstellen 1—6

Hemipinsäure-äthylester-(1) $C_{12}H_{14}O_6 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 547).* *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei Einw. von Luft auf 1 Mol Krystallalkohol enthaltendes Neooxyberberin (Syst. No. 4447) in Chloroform (PYMAN, *Soc.* **99**, 1699). — Nadeln mit $1 H_2O$ (aus Wasser); schmilzt wasserfrei bei 148—149° (P.). — Über Einw. von Thionylchlorid vgl. KIRPAL, *M.* **35**, 694.

Hemipinsäure-äthylester-(2) $C_{12}H_{14}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 547)*. *B.* Bei Einw. von kalter Jodwasserstoffsäure oder wäßriger oder alkoholischer Salzsäure auf Hemipinsäurepseudodiäthylester (Syst. No. 2553) (KIRPAL, *M.* **35**, 689). — Behandelt man Hemipinsäure-äthylester-(2) mit Thionylchlorid bei Zimmertemperatur oder besser in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung auf dem Wasserbad, so erhält man Hemipinsäure-äthylester-(2)-pseudochlorid (Syst. No. 2553) (K., *M.* **35**, 685).

Hemipinsäure-methylester-(1)-äthylester-(2) $C_{13}H_{16}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CO_2\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von siedender Natriummethylat-Lösung auf Hemipinsäurediäthylester oder auf Hemipinsäurepseudodiäthylester (Syst. No. 2553) (KIRPAL, *M.* **35**, 693). Aus dem Silbersalz des Hemipinsäure-äthylesters-(2) und Methyljodid (K.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 88°.

Hemipinsäure-diäthylester $C_{14}H_{18}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 547)*. *B.* Aus Hemipinsäurepseudodiäthylester (Syst. No. 2553) beim Erhitzen auf den Siedepunkt oder beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung (KIRPAL, *M.* **35**, 687, 692). Bei Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf Hemipinsäureäthylester-(2)-pseudochlorid (Syst. No. 2553) (K., *M.* **35**, 682). — F: 72°. — Bei Einw. von Natriummethylat-Lösung entsteht Hemipinsäure-methylester-(1)-äthylester-(2) (K., *M.* **35**, 693). Geschwindigkeit dieser Reaktion bei Zimmertemperatur und bei Siedetemperatur: K., *M.* **35**, 694, 695.

6-Nitro-3-oxy-4-methoxy-phthalsäure, 4-Methyläther-6-nitro-norhemipinsäure $C_9H_7O_8N = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H(NO_2)(CO_2H)_2$ *(S. 549)*. *B.* Man erwärmt 6-Nitro-hemipinsäure mit rauchender Salzsäure unter Durchleiten von Chlorwasserstoff auf dem Wasserbad (WEGSCHEIDER, KLEMENC, *M.* **32**, 386). — Blättchen (aus Essigester + Petroläther). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 205—206° (Zers.). Leicht löslich in Essigester, sehr wenig in Benzol. — Gibt beim Kochen mit Acetylchlorid das Anhydrid der 6-Nitro-4-methoxy-3-acetoxy-phthalsäure. — Die verdünnte wäßrige Lösung wird bei Zusatz von $FeCl_3$ rubinrot. — Silbersalz. Rötlichgelb (W., KL., *M.* **32**, 387).

6-Nitro-3.4-dimethoxy-phthalsäure, 6-Nitro-hemipinsäure $C_{10}H_9O_8N = (CH_3\cdot O)_2C_6H(NO_2)(CO_2H)_2$ *(S. 549)*. Beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure unter Durchleiten von Chlorwasserstoff auf dem Wasserbad entsteht 6-Nitro-3-oxy-4-methoxy-phthalsäure (WEGSCHEIDER, KLEMENC, *M.* **32**, 386). Beim Kochen mit Anilin bildet sich 6-Nitro-3-oxy-4-methoxy-phthalsäure-anilid-(2) (W., KL., *M.* **32**, 380).

S. 549, Zeile 22 v. u. statt „99°" lies „25°".

6-Nitro-3-oxy-4-methoxy-phthalsäuredimethylester, 4-Methyläther-6-nitro-norhemipinsäuredimethylester $C_{11}H_{11}O_8N = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H(NO_2)(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz der 6-Nitro-3-oxy-4-methoxy-phthalsäure (WEGSCHEIDER, KLEMENC, *M.* **32**, 387). — Blättchen (aus Benzol). F: 145—146°. Löslich in heißem Wasser; die Lösung in Kalilauge ist gelb.

2. ***3.5-Dioxy-benzol-dicarbonsäure-(1.2), 3.5-Dioxy-phthalsäure, Resorcin-dicarbonsäure-(4.5), β-Resodicarbonsäure*** $C_8H_6O_6$, s. nebenstehende Formel *(S. 550)*. Die unter dieser Formel (vgl. auch v. HEMMELMAYR, MEYER, *M.* **46**, 145) beschriebene Verbindung des *Hptw.* ist als 2.6-Dioxy-benzol-dicarbonsäure-(1.4) erkannt worden (BRUNNER, *M.* **50**, 216).

[Formel: Benzolring mit CO_2H, CO_2H, OH, HO]

3. ***3.6-Dioxy-benzol-dicarbonsäure-(1.2), 3.6-Dioxy-phthalsäure, Hydrochinon-dicarbonsäure-(2.3)*** $C_8H_6O_6$, s. nebenstehende Formel *(S. 551)*. *B.* Beim Kochen von 6-Jod-3-oxy-phthalsäure mit konz. Natronlauge (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* **40**, 227). Durch Einw. von siedender konzentrierter Kalilauge auf 3-Cyan-hydrochinon-carbonsäure-(2)-methylester (BRUNNER, *M.* **34**, 924). — Fast farblose Krystallmasse (aus verd. schwefliger Säure). Enthält kein Krystallwasser; F: 219—220° (Zers.); die wäßr. Lösung fluoresciert schwach blau (BR.). — $PbC_8H_4O_6 + {}^1/_2 H_2O$. Blättchen (aus konz. Essigsäure). Fast unlöslich in Wasser (BR.).

[Formel: Benzolring mit CO_2H, CO_2H, OH, HO]

3.6-Dioxy-phthalsäure-methylester-(1)-nitril-(2), 3-Cyan-hydrochinon-carbonsäure-(2)-methylester $C_9H_7O_4N = (HO)_2C_6H_2(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man behandelt eine Lösung von Chinoncarbonsäuremethylester in alkoh. Schwefelsäure mit Kaliumcyanid oder Natriumcyanid unter Kühlung (BRUNNER, *M.* **34**, 919). — Krystalle (aus Alkohol). F: 225° bis 226°. Schwer löslich in Äther und Benzol mit stark blauer Fluorescenz, schwer löslich in kaltem Wasser; die gelbe Lösung in Alkalien fluoresciert gelbgrün. — Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad entsteht das Imid der 3.6-Dioxy-phthalsäure (Syst. No. 3241). Beim Kochen mit konz. Kalilauge erhält man 3.6-Dioxy-phthalsäure.

3.6-Diacetoxy-phthalsäure-methylester-(1)-nitril-(2), Diacetat des 3-Cyan-hydrochinon-carbonsäure-(2)-methylesters $C_{13}H_{11}O_6N = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_2(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man schüttelt 3-Cyan-hydrochinon-carbonsäure-(2)-methylester mit Essigsäure-anhydrid und Kalilauge bis zum Eintritt saurer Reaktion (BRUNNER, *M.* **34**, 921). — Säulen (aus Benzol + Petroläther). F: 107,5—108°.

4. ***4.5-Dioxy-benzol-dicarbonsäure-(1.2), 4.5-Dioxy-phthalsäure, Brenzcatechin-dicarbonsäure-(4.5)*** $C_8H_6O_6$, s. nebenstehende Formel *(S. 552)*. *B.* Aus 4.5-Dijod-phthalsäure durch Kochen mit Natronlauge (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* **40**, 230).

(Formel: Benzolring mit CO_2H, CO_2H, HO, OH)

4.5-Dimethoxy-phthalsäure, Metahemipinsäure $C_{10}H_{10}O_6 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(CO_2H)_2$ *(S. 552)*. *B.* Man kocht 4.5-Dimethoxy-2-methyl-benzoesäure mit Kaliumpermanganat und Natronlauge (LUFF, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **97**, 1136). Durch Oxydation von 6.7-Dimethoxy-1-methyl-naphthalin in Aceton mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Kaliumcarbonat (L., P., R., *Soc.* **97**, 1140). Durch Oxydation von Emetin (Syst. No. 4806) mit Kaliumpermanganat (CARR, PYMAN, *Soc.* **105**, 1630; WINDAUS, HERMANNS, *B.* **47**, 1471). — Beim Erhitzen mit überschüssigem Methylamin entsteht Metahemipinsäure-methylimid (Syst. No. 3241) (MASON, PERKIN, *Soc.* **105**, 2020).

5. ***4.6-Dioxy-benzol-dicarbonsäure-(1.3), 4.6-Dioxy-iso-phthalsäure, Resorcin-dicarbonsäure-(4.6), α-Resodicarbon-säure*** $C_8H_6O_6$, s. nebenstehende Formel. Diese Konst. kommt der im *Hptw.* *(S. 553)* als 2.4-Dioxy-benzol-dicarbonsäure-(1.3) formulierten Verb. zu (SPÄTH, KLAGER, SCHLÖSSER, *B.* **64**, 2206). — *B.* Beim Erhitzen von Resorcin mit Kaliumbicarbonat im Einschlußrohr auf 180° oder beim Erhitzen von Resorcin mit Kaliumbicarbonat und Anilin, o-Toluidin, Diphenylamin bezw. Cetylalkohol am Rückflußkühler (v. HEMMELMAYR, *M.* **38**, 82, 87, 88, 89). Beim Erhitzen von 2.4-Dioxy-benzoesäure oder 2.6-Dioxy-benzoesäure mit Ammoniumcarbonat und Wasser im Einschlußrohr auf 130° (WAITZ, *M.* **32**, 430). Beim Erhitzen des Monolithium-, Mononatrium- oder Monokaliumsalzes der 2.4-Dioxy-benzoesäure im Wasserstoffstrom auf 200° (MRAZEK, *M.* **38**, 213). — F: 326° (v. H., *M.* **38**, 84 Anm. 1). — Liefert beim Erhitzen mit Wasser im Einschlußrohr auf 100° 2.4-Dioxy-benzoesäure (W., *M.* **32**, 432)[1].

(Formel: Benzolring mit CO_2H, HO, CO_2H, OH)

6. ***2.3-Dioxy-benzol-dicarbonsäure-(1.4), 2.3-Dioxy-tere-phthalsäure, Brenzcatechin-dicarbonsäure-(3.6)*** $C_8H_6O_6$, s. nebenstehende Formel *(S. 554)*. *B.* Beim Erhitzen von Brenzcatechin mit Kaliumbicarbonat im Einschlußrohr auf 200° (v. HEMMELMAYR, *M.* **38**, 82). Entsteht anscheinend neben Kohlendioxyd und Brenzcatechin beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Protocatechusäure im Wasserstoffstrom auf 300° (MRAZEK, *M.* **38**, 216). — $BaC_8H_4O_6 + H_2O$ (v. H.).

(Formel: Benzolring mit CO_2H, OH, OH, CO_2H)

7. ***2.5-Dioxy-benzol-dicarbonsäure-(1.4), 2.5-Dioxy-terephthalsäure, Hydrochinon-dicarbonsäure-(2.5)*** $C_8H_6O_6$, s. nebenstehende Formel bezw. desmotrope Formen *(S. 554)*. *B.* Entsteht beim Erhitzen von 1 Tl. Hydrochinon mit 2 Tln. Kaliumbicarbonat im Einschlußrohr auf 260—270° (v. HEMMELMAYR, *M.* **38**, 82). Man oxydiert 2.5-Diacetoxy-4-methyl-benzoesäure mit Permanganat in Magnesiumsulfat-Lösung bei 85° und verseift das Reaktionsprodukt durch Kochen mit Salzsäure (SCHMID, *M.* **32**, 441). — Die Lösung in Wasser fluoresciert hellblau (SCHM.). — Über Salze der 2.5-Dioxy-terephthalsäure vgl. HANTZSCH, *B.* **48**, 794.

(Formel: Benzolring mit CO_2H, OH, HO, CO_2H)

2.5-Dimethoxy-terephthalsäure $C_{10}H_{10}O_6 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(CO_2H)_2$ *(S. 555)*. Absorptionsspektrum in Lösung: HANTZSCH, *B.* **48**, 811.

2.5-Dioxy-terephthalsäuredimethylester $C_{10}H_{10}O_6 = (HO)_2C_6H_2(CO_2 \cdot CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. Gelbgrüne Krystalle. Geht beim Verdampfen oder Sublimieren in eine farblose Form über, die sich sehr leicht wieder in die gelbgrüne Form umlagert (HANTZSCH, *B.* **48**, 807).

2.5-Dioxy-terephthalsäurediäthylester $C_{12}H_{14}O_6 = (HO)_2C_6H_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ bezw. desmotrope Formen *(S. 555)*. *B.* Man erhitzt 2.5-Dioxy-terephthalsäure mit Alkohol und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (SCHMID, *M.* **32**, 443). Man kocht Succinylobernsteinsäurediäthylester (Syst. No. 1353a) mit 4-Nitroso-dimethylanilin und Natriumcarbonat in

[1]) Die von WAITZ daneben angeblich erhaltene 2.6-Dioxy-benzoesäure scheint unreine 2.4-Dioxy-benzoesäure gewesen zu sein (SPÄTH, Priv.-Mitt.).

verd. Alkohol (RUHEMANN, *Soc.* 101, 1739). — Absorptionsspektrum in Chloroform und Methanol: HANTZSCH, *B.* 48, 808; in Alkohol: H., *B.* 48, 783; in Alkohol und in alkoh. Natriumäthylat-Lösung: BRILL, *C.* 1917 I, 168. — Folgende Salze wurden von HANTZSCH (*B.* 48, 794) beschrieben: $Li_2C_{12}H_{12}O_6$. Gelb. — $Li_2C_{12}H_{12}O_6 + 2\,C_2H_6O$. Zinnoberrotes Krystallpulver (aus Alkohol). — $MgC_{12}H_{12}O_6$. Gelb. — $MgC_{12}H_{12}O_6 + 2\,H_2O$. Rot. — $CaC_{12}H_{12}O_6$. Rot. — $BaC_{12}H_{12}O_6$. Gelb. — $BaC_{12}H_{12}O_6 + 2\,H_2O$. Rot.

2.5-Dimethoxy-terephthalsäurediäthylester $C_{14}H_{18}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 556)*. *B.* Man erwärmt das Dikaliumsalz des 2.5-Dioxy-terephthalsäure-diäthylesters mit Dimethylsulfat (HANTZSCH, *B.* 48, 807). — F: 102°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. Die Lösungen zeigen grünlichblaue Fluorescenz. Absorptionsspektrum in Lösung: H.

2.5-Diacetoxy-terephthalsäurediäthylester $C_{16}H_{18}O_8 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 556)*. Absorptionsspektrum in Alkohol: BRILL, *C.* 1917 I, 168.

3.6-Dichlor-2.5-dioxy-terephthalsäure $C_8H_4O_6Cl_2 = (HO)_2C_6Cl_2(CO_2H)_2$ *(S. 557)*. Absorptionsspektrum in Wasser, verd. Salzsäure, Alkohol und Äther: HANTZSCH, *B.* 48, 809.

3.6-Dichlor-2.5-dioxy-terephthalsäuredimethylester $C_{10}H_8O_6Cl_2 = (HO)_2C_6Cl_2(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* analog dem Diäthylester (vgl. *Hptw. Bd. X, S. 557*) (HANTZSCH, *B.* 48, 802). — Farblose Krystalle aus siedendem Äther bei raschem Abkühlen oder beim Fällen der Lösung in Methanol mit Wasser; gelbe Krystalle aus Alkohol beim Fällen mit Wasser; bei langsamem Verdunsten der Lösungen in verd. Methanol oder verd. Alkohol entstehen beide Formen nebeneinander. Die gelbe Form geht bei 135—140° in die farblose Form über und schmilzt bei 177° zu einer gelben Schmelze, die beim Erstarren die gelbe Form, beim Impfen mit der farblosen Form aber diese liefert. Absorptionsspektrum in Chloroform, verd. Methanol, Alkohol, Äther und Isoamylalkohol: H. — Ammoniumsalz. Gelb.

3.6-Dichlor-2.5-dioxy-terephthalsäurediäthylester $C_{12}H_{12}O_6Cl_2 = (HO)_2C_6Cl_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 557)*. Aus sehr konzentrierter heißer Benzol-Lösung erhält man eine gelbe Form, die sehr leicht in die farblose Form übergeht (HANTZSCH, *B.* 48, 803). Absorptionsspektrum der Lösungen in Chloroform, Methanol und Isoamylalkohol: H., *A.* 384, 139; 398, 381.

3.6-Dichlor-2.5-dimethoxy-terephthalsäurediäthylester $C_{14}H_{16}O_6Cl_2 = (CH_3\cdot O)_2C_6Cl_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Dikaliumsalz des 3.6-Dichlor-2.5-dioxy-terephthalsäurediäthylesters beim Behandeln mit Dimethylsulfat, weniger gut bei längerem Kochen mit Methyljodid (HANTZSCH, *B.* 48, 805). — Nadeln (aus Alkohol). F: 177°. Absorptionsspektrum der Lösungen: H., *B.* 48, 805. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln; die Lösungen sind farblos und fluorescieren blaugelb.

3.6-Dibrom-2.5-dioxy-terephthalsäuredimethylester $C_{10}H_8O_6Br_2 = (HO)_2C_6Br_2(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Bromdampf auf 2.5-Dioxy-terephthalsäuredimethylester oder Succinylobernsteinsäuredimethylester (HANTZSCH, *B.* 48, 807). — Farblose Krystalle. F: 205°. Die Schmelze ist gelb und wird beim Erstarren wieder farblos. Lagert sich in verschiedenen Lösungsmitteln teilweise in die gelbe Form um, die sich aber nicht isolieren läßt.

3.6-Dijod-2.5-dioxy-terephthalsäuredimethylester $C_{10}H_8O_6I_2 = (HO)_2C_6I_2(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Umsetzung von 3.6-Dibrom-2.5-dioxy-terephthalsäuredimethylester mit Kaliumjodid (HANTZSCH, *B.* 48, 807). — Farblose Krystalle. Zersetzt sich bei 188°. Lagert sich in verschiedenen Lösungsmitteln teilweise in eine gelbe Form um, die sich aber nicht isolieren läßt.

8. ***2.6-Dioxy-benzol-dicarbonsäure-(1.4), 2.6-Dioxy-terephthalsäure, Resorcin-dicarbonsäure-(2.5), β-Resodicarbonsäure*** $C_8H_6O_6$, s. nebenstehende Formel. — Diese Konstitution kommt der im *Hptw. Bd. X, S. 550* (vgl. a. v. HEMMELMAYR, MEYER, *M.* 46, 145) als 3.5-Dioxy-benzol-dicarbonsäure-(1.2) beschriebenen Verbindung zu (BRUNNER, *M.* 50, 216). — *B.* Man erhitzt 3.5-Dioxy-benzoesäure mit Kaliumbicarbonat im Einschlußrohr auf 260° (v. H., *M.* 38, 84). — Blättchen oder Drusen (aus verd. Salzsäure). F: 277° (Zers.) (v. H.).

[Formel: CO_2H oben, $HO\cdot$ und $\cdot OH$ seitlich, CO_2H unten am Benzolring]

2. 4.5-Dioxy-benzol-carbonsäure-(1)-essigsäure-(2), 4.5-Dioxy-2-carboxy-phenylessigsäure, 4.5-Dioxy-homophthalsäure $C_9H_8O_6$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Benzolring mit CO_2H, $\cdot CH_2\cdot CO_2H$, $HO\cdot$, OH]

4.5-Dimethoxy-2-carboxy-phenylessigsäure, 4.5-Dimethoxy-homophthalsäure $C_{11}H_{12}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 558)*. *B.* Man erwärmt 5.6-Dimethoxy-1.2-dioxo-hydrinden mit Wasserstoffperoxyd und verd. Alkali (PERKIN, ROBERTS, ROBINSON, *Soc.* 105, 2407). Bei der Oxydation von Anhydrotetrahydromethylkryptopin (Syst. No. 2932) mit $KMnO_4$ in Aceton (PERKIN, *Soc.* 109, 901, 922). — F: 215° (P., R., R.). Sehr wenig löslich in Aceton (P.).

e) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_6$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_8O_6$.

1. *2.3-Dioxy-benzalmalonsäure* $C_{10}H_8O_6$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CH:C(CO_2H)_2$.

2.3-Dimethoxy-benzalmalonsäure-mononitril, 2.3-Dimethoxy-benzalcyanessigsäure, 2.3-Dimethoxy-α-cyan-zimtsäure $C_{12}H_{11}O_4N$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) durch Kochen mit Eisessig und konz. Salzsäure (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **105**, 2380). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 216°. Sublimiert. Schwer löslich. Die Lösungen in Alkalien sind fast farblos. — Beim Kochen mit Kalilauge entsteht 2.3-Dimethoxy-benzaldehyd.

2.3-Dimethoxy-benzalmalonsäure-äthylester-nitril, 2.3-Dimethoxy-benzalcyanessigsäureäthylester, 2.3-Dimethoxy-α-cyan-zimtsäureäthylester $C_{14}H_{15}O_4N$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 2.3-Dimethoxy-benzaldehyd mit Cyanessigester in Gegenwart von Piperidin (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **105**, 2380). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 120°. — Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure entsteht 8-Methoxy-2-imino-1.2-chromen-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 2624).

2. *2.4-Dioxy-benzalmalonsäure* $C_{10}H_8O_6$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CH:C(CO_2H)_2$.

2.4-Dimethoxy-benzalmalonsäure-äthylester-nitril, 2.4-Dimethoxy-benzalcyanessigsäureäthylester, 2.4-Dimethoxy-α-cyan-zimtsäureäthylester $C_{14}H_{15}O_4N$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.4-Dimethoxy-benzaldehyd und Cyanessigester in absol. Alkohol bei Gegenwart von Piperidin (KAUFFMANN, *B.* **52**, 1433). — Grünlichgelbe fluorescierende Nädelchen (aus Alkohol). F: 143°.

2.4-Dimethoxy-benzalmalonsäure-dinitril, 2.4-Dimethoxy-α-cyan-zimtsäurenitril $C_{12}H_{10}O_2N_2$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:C(CN)_2$. *B.* Aus 2.4-Dimethoxy-benzaldehyd und Malonsäuredinitril in Alkohol bei Gegenwart von Piperidin (KAUFFMANN, *B.* **52**, 1434). — Gelbliche fluorescierende Krystalle (aus Alkohol). F: 144°. Schwer löslich in Alkohol.

3. *2.5-Dioxy-benzalmalonsäure* $C_{10}H_8O_6$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CH:C(CO_2H)_2$.

2.5-Dimethoxy-benzalmalonsäure-mononitril, 2.5-Dimethoxy-benzalcyanessigsäure, 2.5-Dimethoxy-α-cyan-zimtsäure $C_{12}H_{11}O_4N$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) durch Verseifen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (KAUFFMANN, *B.* **49**, 1335). — Orangefarbene fluorescierende Nadeln (aus Alkohol). F: 227°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Die alkoh. Lösung ist gelb und fluoresciert grün, die Lösung des Natriumsalzes ist fast farblos und fluoresciert blau.

2.5-Dimethoxy-benzalmalonsäure-äthylester-nitril, 2.5-Dimethoxy-benzalcyanessigsäureäthylester, 2.5-Dimethoxy-α-cyan-zimtsäureäthylester $C_{14}H_{15}O_4N$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.5-Dimethoxy-benzaldehyd und Cyanessigester in absol. Alkohol bei kurzem Aufbewahren in Gegenwart von Piperidin oder bei längerem Erhitzen ohne Zusatz von Piperidin (KAUFFMANN, *B.* **49**, 1334). — Krystallisiert aus Alkohol in einer gelben und einer orangeroten Modifikation. Die gelbe Form geht beim Erhitzen auf 70—78° in die orangerote Form über. F: 85°. Beide Formen sind leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton und Pyridin, löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig in Ligroin und Hexan. Fluorescenzfarben in verschiedenen Lösungsmitteln: K.

2.5-Dimethoxy-benzalmalonsäure-dinitril, 2.5-Dimethoxy-α-cyan-zimtsäurenitril $C_{12}H_{10}O_2N_2$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:C(CN)_2$. *B.* Aus 2.5-Dimethoxy-benzaldehyd und Malonsäuredinitril in Alkohol in Gegenwart oder in Abwesenheit von Piperidin (KAUFFMANN, *B.* **49**, 1336). — Fluorescierende orangefarbene Blättchen (aus Alkohol). F: 110°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Pyridin, sehr wenig in Ligroin. Fluorescenzfarben in verschiedenen Lösungsmitteln: K.

4. *3.4-Dioxy-benzalmalonsäure* $C_{10}H_8O_6$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CH:C(CO_2H)_2$.

4-Oxy-3-methoxy-benzalmalonsäure-diäthylester, Vanillalmalonsäure-diäthylester $C_{15}H_{18}O_6$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 562)*. Reduziert man Vanillalmalonsäurediäthylester mit Natriumamalgam und Natronlauge, verseift mit Kalilauge und destilliert im Vakuum, so erhält man Hydroferulasäure (S. 205) (LAPWORTH, WYKES, *Soc.* **111**, 797).

4-Oxy-3-methoxy-benzalmalonsäure-mononitril, Vanillalcyanessigsäure, 4-Oxy-3-methoxy-α-cyan-zimtsäure $C_{11}H_9O_4N$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Bromessigsäure, Kaliumcyanid und Vanillin in Wasser in der Kälte (CLARKE, FRANCIS, *B.* **44**, 275). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 215°.

3.4-Dioxy-benzalmalonsäure-äthylester-nitril, 3.4-Dioxy-benzalcyanessigsäureäthylester, 3.4-Dioxy-α-cyan-zimtsäureäthylester $C_{12}H_{11}O_4N = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Protocatechualdehyd und Cyanessigester in Alkohol bei Gegenwart von Piperidin (LAPWORTH, WYKES, *Soc.* **111**, 797). — Gelbes krystallinisches Pulver (aus Benzol). F: 162—166°. Die Lösung in Alkalien ist orangefarben. — Gibt beim Reduzieren mit Natriumamalgam in alkal. Lösung, Verseifen mit starker siedender Natronlauge und Erhitzen des Reaktionsproduktes Hydrokaffeesäure (S. 205).

4-Oxy-3-methoxy-benzalmalonsäure-äthylester-nitril, Vanillalcyanessigsäureäthylester, 4-Oxy-3-methoxy-α-cyan-zimtsäureäthylester $C_{13}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Vanillin und Cyanessigester bei Gegenwart von Piperidin (LAPWORTH, WYKES, *Soc.* **111**, 796). Aus Vanillalcyanessigsäure durch Einw. von Alkohol und Chlorwasserstoff (CLARKE, FRANCIS, *B.* **44**, 275). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 107° (L., W.), 111° (CL., F.). Die Lösung in Natronlauge ist gelb (L., W.). — Gibt beim Reduzieren mit Natriumamalgam in alkal. Lösung, Verseifen mit Kalilauge und Erhitzen des Reaktionsproduktes im Vakuum Hydroferulasäure (S. 205) (L., W.).

3.4-Dimethoxy-benzalmalonsäure-äthylester-nitril, Veratralcyanessigsäureäthylester, 3.4-Dimethoxy-α-cyan-zimtsäureäthylester $C_{14}H_{15}O_4N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 562)*. *B.* Aus Veratrumaldehyd und Cyanessigester in absol. Alkohol bei Gegenwart von Piperidin (KAUFFMANN, *B.* **52**, 1433). — Fluorescierende Nadeln.

3.4-Dimethoxy-benzalmalonsäure-dinitril, 3.4-Dimethoxy-α-cyan-zimtsäurenitril $C_{12}H_{10}O_2N_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH:C(CN)_2$. *B.* Aus Veratrumaldehyd und Malonsäuredinitril in Alkohol bei Gegenwart von Piperidin (KAUFFMANN, *B.* **52**, 1433). — Gelbliche, fluorescierende Krystalle (aus Alkohol). F: 147°.

2. **β-[2.4-Dioxy-phenyl]-α-propylen-α.γ-dicarbonsäure, β-[2.4-Dioxy-phenyl]-glutaconsäure** $C_{11}H_{10}O_6 = (HO)_2C_6H_3 \cdot C(CH_2 \cdot CO_2H):CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus 7-Oxy-cumarin-essigsäure-(4) durch Kochen mit Alkali (DEY, *Soc.* **107**, 1632). — $Ag_2C_{11}H_8O_6$. Gelber Niederschlag.

3. **β-[2.6-Dioxy-4-methyl-phenyl]-α-propylen-α.γ-dicarbonsäure, β-[2.6-Dioxy-4-methyl-phenyl]-glutaconsäure** $C_{12}H_{12}O_6 = CH_3 \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot C(CH_2 \cdot CO_2H):CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Oxy-7-methyl-cumarin-essigsäure-(4) durch Kochen mit Alkali (DEY, *Soc.* **107**, 1637). — $Ag_2C_{12}H_{10}O_6$.

f) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_6$.

Oxy-carbonsäuren $C_{12}H_8O_6$.

1. ***2.3-Dioxy-naphthalin-dicarbonsäure-(1.4)*** $C_{12}H_8O_6$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Naphthalin mit CO_2H in 1 und 4, $\cdot OH$ in 2 und 3]

Dinitril, 2.3-Dioxy-1.4-dicyan-naphthalin $C_{12}H_6O_2N_2 = (HO)_2C_{10}H_4(CN)_2$. *B.* Aus o-Xylylendicyanid und Oxalsäurediäthylester bei Gegenwart von Natriummethylat in Methanol (HINSBERG, *B.* **43**, 1361) oder bei Gegenwart von Natriumäthylat in Benzol + Äther (WISLICENUS, PENNDORF, *B.* **43**, 1838). — Fast farblose Nadeln mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 290—291° (Zers.) (W., P.), 291° (H.). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther und heißem Wasser (H.). — Die wäßrigen oder alkoholischen Lösungen geben mit wenig Eisenchlorid eine rotviolette, mit mehr Eisenchlorid eine blaue Färbung (H.; W., P.).

2. ***1.5-Dioxy-naphthalin-dicarbonsäure-(2.6)*** $C_{12}H_8O_6$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. v. HEMMELMAYR, *M.* **43**, 61. — *B.* Aus 1.5-Dioxy-naphthalin durch Erhitzen mit Kaliumbicarbonat unter Druck auf 220—230°, zweckmäßig unter Verdünnung mit Trichlorbenzol (v. HEMMELMAYR, *M.* **38**, 84; D. R. P. 296035, 296501; *C.* **1917** I, 351, 547; *Frdl.* **13**, 291). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: ca. 300°. Sehr wenig löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und in Wasser. — Verwendung als Beizenfarbstoff: v. H. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine grünblaue Färbung. — Ammoniumsalz. Nadeln. — Die farblosen Alkalisalze sind in Wasser mit blauer Fluorescenz löslich. — $Ag_2C_{12}H_6O_6$. Weißer Niederschlag. — $CaC_{12}H_6O_6 + 6H_2O$. Krystalle. — $BaC_{12}H_6O_6 + 3H_2O$. Gelbliche Blättchen (aus Wasser).

[Formel: Naphthalin mit OH in 1, CO_2H in 2, HO in 5, HO_2C in 6]

g) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_6$.

1. 3.3'-Dioxy-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4') $C_{14}H_{10}O_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.3'-Dimethoxy-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4') oder 3.3'-Dimethoxy-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4')-dimethylester durch Kochen mit 48%iger Bromwasserstoffsäure oder besser mit Jodwasserstoffsäure (MUDROVČIĆ, *M.* **34**, 1424). — Pulver (aus verd. Alkohol). F: 318° (Zers.). Etwas löslich in Eisessig, Nitrobenzol und Alkohol. — Gibt beim Kochen mit Thionylchlorid anscheinend ein Gemisch von Anhydriden. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

HO OH
$HO_2C\cdot\langle\ \rangle-\langle\ \rangle\cdot CO_2H$

3.3'-Dimethoxy-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4') $C_{16}H_{14}O_6 = HO_2C\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Man diazotiert o-Dianisidin mit Natriumnitrit und Salzsäure und trägt die Diazoniumsalzlösung sehr langsam in eine Lösung von Kupfersulfat und Kaliumcyanid in Wasser bei ca. 70° ein; das hierbei entstehende Nitril wird durch mehrtägiges Kochen mit alkoh. Kalilauge oder durch 8-stündiges Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 180° verseift; Reinigung der 3.3'-Dimethoxy-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4') über den Dimethylester (MUDROVČIĆ, *M.* **34**, 1420). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 270—271,5° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in heißem Alkohol, fast unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und Wasser. — $K_2C_{16}H_{12}O_6$. Nadeln mit $2H_2O$ (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag_2C_{16}H_{12}O_6$. Nadeln.

3.3'-Dioxy-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4')-dimethylester $C_{16}H_{14}O_6 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_3(OH)\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.3'-Dioxy-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4') durch Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure (MUDROVČIĆ, *M.* **34**, 1425). — Nädelchen (aus Benzol oder Eisessig). F: 213—215°. Leicht löslich in heißem Benzol und Eisessig, sehr wenig in Alkohol und Äther. — Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung keine Färbung.

3.3'-Dimethoxy-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4')-dimethylester $C_{18}H_{18}O_6 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.3'-Dimethoxy-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4') durch Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure oder durch Behandeln mit Diazomethan (MUDROVČIĆ, *M.* **34**, 1423). — Blättchen (aus Alkohol). F: 170—171°. Sehr leicht löslich in heißem Benzol, ziemlich leicht in heißem Alkohol, schwer in Äther.

3.3'-Diacetoxy-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4')-dimethylester $C_{20}H_{18}O_8 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.3'-Dioxy-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4')-dimethylester durch Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (MUDROVČIĆ, *M.* **34**, 1426). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 140—142°. Leicht löslich in Alkohol.

3.3'-Dimethoxy-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4')-dichlorid $C_{16}H_{12}O_4Cl_2 = ClOC\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot COCl$. *B.* Aus 3.3'-Dimethoxy-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4') durch Kochen mit Thionylchlorid (MUDROVČIĆ, *M.* **34**, 1427). — Nadeln (aus Benzol). F: 170°. Leicht löslich in Benzol, fast unlöslich in Ligroin. — Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Abspaltung von Chlorwasserstoff. Gibt beim Kochen mit Benzol und Aluminiumchlorid 3.3'-Dioxy-4.4'-dibenzoyl-diphenyl.

3.3'-Dimethoxy-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4')-diamid $C_{16}H_{16}O_4N_2 = H_2N\cdot OC\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Sättigen einer benzolischen Lösung von 3.3'-Dimethoxy-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4')-dichlorid mit Ammoniak (MUDROVČIĆ, *M.* **34**, 1427). — Nadeln mit 1 C_6H_6O (aus verd. Alkohol). Schmilzt alkoholfrei bei 260—261°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Benzol.

2. Oxy-carbonsäuren $C_{15}H_{12}O_6$.

1. ***2.4.3'.4'-Tetraoxy-stilben-α-carbonsäure, α-[2.4-Dioxy-phenyl]-β-[3.4-dioxy-phenyl]-acrylsäure, 3.4-Dioxy-α-[2.4-dioxy-phenyl]-zimtsäure*** $C_{15}H_{12}O_6$, s. nebenstehende Formel.

HO OH
$HO\cdot\langle\ \rangle\cdot CH:C(CO_2H)\cdot\langle\ \rangle\cdot OH$

2-Nitro-3.4-dimethoxy-α-[2.4-dimethoxy-phenyl]-zimtsäure $C_{19}H_{19}O_8N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CH:C(CO_2H)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen des Natriumsalzes der 2.4-Dimethoxy-phenylessigsäure mit 2-Nitro-3.4-dimethoxy-benzaldehyd und Acetanhydrid im Rohr auf 105—110° (PSCHORR, KNÖFFLER, *A.* **382**, 57). — Gelbliche Blättchen oder Tafeln. F: 232° (korr.). Schwer löslich in Äther, leichter in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Reduktion mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung auf dem Wasserbad 2-Amino-3.4-dimethoxy-α-[2.4-dimethoxy-phenyl]-zimtsäure.

2. ***4.4'-Dioxy-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3'), 5.5'-Methylen-disalicylsäure*** $C_{15}H_{12}O_6$, s. nebenstehende Formel (*S. 566*). *B.* Aus 32 g Salicylsäure, 10 g

HO_2C CO_2H
$HO\cdot\langle\ \rangle\cdot CH_2\cdot\langle\ \rangle\cdot OH$

40%iger Formaldehyd-Lösung und 180 g 50%iger Schwefelsäure bei 10-stündigem Kochen (CLEMMENSEN, HEITMAN, *Am. Soc.* **33**, 737). — F: 238° (Zers.). — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Erhitzen mit starker Kalilauge im Rohr auf 140° 4.4'-Dioxy-diphenylmethan-carbonsäure-(3), 4.4'-Dioxy-diphenylmethan und CO_2 (CL., H.). Liefert bei der Einw. von Brom in alkal. Lösung je nach den Reaktionsbedingungen ein Tribromderivat oder ein Heptabromderivat des 4.8-Dioxo-1.5-bis-[4-oxy-3-carboxy-benzal]-1.4.5.8-tetrahydro-anthrachinons oder ein Pentabromderivat des 4.8-Dioxo-1-[4-oxy-benzal]-5-[4-oxy-3-carboxy-benzal]-1.4.5.8-tetrahydro-anthrachinons; mit Jod in alkal. Lösung erhält man je nach den Reaktionsbedingungen ein Trijodderivat des 4.8-Dioxo-1.5-bis-[4-oxy-3-carboxy-benzal]-1.4.5.8-tetrahydro-anthrachinons oder ein Pentajodderivat des 4.8-Dioxo-1-[4-oxy-benzal]-5-[4-oxy-3-carboxy-benzal]-1.4.5.8-tetrahydro-anthrachinons (CL., H.). Gibt bei der Einw. von 3-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5), konz. Schwefelsäure und Nitrosylschwefelsäure bei 20—40° einen nachchromierbaren Wollfarbstoff (BAYER & Co., D. R. P. 230410; *C.* **1911** I, 440; *Frdl.* **10**, 229). — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung (CL., H.). — $MgC_{15}H_{10}O_6 + 2H_2O$ (CL., H.). — $CaC_{15}H_{10}O_6 + 2H_2O$. Schmeckt bitter. Löslich in Wasser (CL., H.). — $Ca_2C_{15}H_8O_6 + 8H_2O$. Weißes Pulver (CL., H.). — $BaC_{15}H_{10}O_6 + 3H_2O$ (CL., H.). — $Ba_2C_{15}H_8O_6 + 8H_2O$ (CL., H.). — $ZnC_{15}H_{10}O_6 + 4H_2O$ (CL., H.).

4.4'-Diacetoxy-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3') $C_{19}H_{16}O_8 = HO_2C \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 5.5'-Methylen-disalicylsäure durch Kochen mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid in Eisessig (CLEMMENSEN, HEITMAN, *Am. Soc.* **33**, 738). — Weißes Pulver. F: 142°. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Wasser, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Petroläther.

3. 4.4'-Dioxy-5.5'-dimethyl-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3'), Methylen-di-o-kresotinsäure $C_{17}H_{16}O_6$, s. nebenstehende Formel *(S. 568)*. Liefert bei der Einw. von α-Chlor-naphthalin und Nitrosylschwefelsäure in konz. Schwefelsäure einen roten nachchromierbaren Wollfarbstoff; reagiert analog mit 1.3-Dichlor-benzol, β-Chlor-naphthalin, 1.4-Dichlor-naphthalin, α-Naphthalinsulfonsäure und β-Naphthalinsulfonsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 234027; *C.* **1911** I, 1470; *Frdl.* **10**, 231). Bei der Einw. von 2.6-Dichlor-phenol, konz. Schwefelsäure und Nitrosylschwefelsäure bei 20—45° entsteht 3.5-Dichlor-4'.4''-dioxy-5'.5''-dimethyl-fuchson-dicarbonsäure-(3'.3''); reagiert analog mit 4.6-Dimethyl-salicylsäure und anderen Phenolderivaten, bei denen der Wasserstoff in para-Stellung zur Hydroxylgruppe nicht ersetzt ist (BAYER & Co., D. R. P. 223337, 243086; *C.* **1910** II, 352; **1912** I, 623; *Frdl.* **10**, 227, 230). Gibt bei der Einw. von p-Kresol, konz. Schwefelsäure und Nitrosylschwefelsäure bei 20—40° einen nachchromierbaren Triphenylmethanfarbstoff; reagiert analog mit anderen Phenol-Derivaten, bei denen der Wasserstoff in para-Stellung zur Hydroxylgruppe ersetzt ist (B. & Co., D. R. P. 230408; *C.* **1911** I, 440; *Frdl.* **10**, 226). Liefert bei der Einw. von Pyrazolonen, konz. Schwefelsäure und Nitrosylschwefelsäure bei 20—40° nachchromierbare Wollfarbstoffe (B. & Co., D. R. P. 230410; *C.* **1911** I, 440; *Frdl.* **10**, 229).

HO_2C CO_2H
$HO \cdot C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2 \cdot OH$
CH_3 CH_3

4. β.γ-Dioxy-β.γ-diphenyl-butan-α.δ-dicarbonsäure, β.β'-Dioxy-β.β'-diphenyl-adipinsäure $C_{18}H_{18}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

a) ***Racemische Form*** $C_{18}H_{18}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Zur Konfiguration vgl. BESCHKE, *A.* **384**, 143; **391**, 111. — *B.* Das Dilacton

$OC<\begin{matrix} CH_2 \cdot C(C_6H_5) - O \\ O - C(C_6H_5) \cdot CH_2 \end{matrix}>CO$ (Syst. No. 2768) entsteht aus β.β'-Dioxy-β.β'-diphenyl-adipinsäurediäthylester vom Schmelzpunkt 137° beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit Eisessig und konz. Salzsäure (B., *A.* **384**, 154). Aus Benzoylessigester durch Reduktion mit Zink und alkoh. Salzsäure (B., *A.* **391**, 130).

β.β'-Dioxy-β.β'-diphenyl-adipinsäurediäthylester vom Schmelzpunkt 137° $C_{22}H_{26}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzil durch Erwärmen mit Bromessigsäureäthylester und Zink in Benzol, neben dem Diäthylester der meso-Form (S. 282) (BESCHKE, *A.* **384**, 152). — Nadeln (aus Benzol). F: 137°. Leicht löslich in Benzol. — Übergang in das Dilacton der Säure s. o. Gibt beim Kochen mit 10%iger Natronlauge oder bei längerem Kochen mit Barytwasser die entsprechenden Salze der β.β'-Diphenyl-muconsäure; beim Aufkochen mit Barytwasser erhält man das Bariumsalz der β-Oxy-β.β'-diphenyl-α.β-dihydro-muconsäure (B., *A.* **391**, 133, 135).

b) ***Meso-Form*** $C_{18}H_{18}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Zur Konfiguration vgl. BESCHKE, *A.* **384**, 143, 145; **391**, 111. — *B.* Aus dem Diäthylester (S. 282)

durch Kochen mit Barytwasser oder Natronlauge (B., *A.* **384**, 155). — Nadeln. F: 205°. — Spaltet leicht Wasser ab. Liefert beim Behandeln mit Alkohol und Chlorwasserstoff 3-Oxy-5-oxo-2.3-diphenyl-tetrahydrofuran-essigsäure-(2)-äthylester; beim Kochen mit Schwefelsäure und Essigsäure erhält man 3-Oxy-5-oxo-2.3-diphenyl-tetrahydrofuran-essigsäure-(2). Das Silbersalz liefert beim Erhitzen Acetophenon. — $Na_2C_{18}H_{16}O_6 + 10\,H_2O$. Krystalle, die beim Aufbewahren im Exsiccator verwittern. — $Ag_2C_{18}H_{16}O_6 + 3\,H_2O$. Lichtbeständige, schwer lösliche Krystalle. — $BaC_{18}H_{16}O_6$. Krystalle.

β.β' - Dioxy - β.β' - diphenyl - adipinsäurediäthylester vom Schmelzpunkt 168° $C_{22}H_{26}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. S. 281 bei dem Diäthylester der racemischen Form. — Prismen (aus Benzol). F: 168° (BESCHKE, *A.* **384**, 153). Sehr wenig löslich in kaltem Benzol. — Gibt beim Verseifen mit siedender Natronlauge oder siedendem Barytwasser die meso-Form der β.β'-Dioxy-β.β'-diphenyl-adipinsäure. Gibt beim Zusatz von einigen Tropfen konz. Salzsäure zu der siedenden Lösung in wenig Eisessig 3-Oxy-5-oxo-2.3-diphenyl-tetrahydrofuran-essigsäure-(2)-äthylester. Bei kurzem Kochen mit wenig Acetanhydrid erhält man β.β'-Diacetoxy-β.β'-diphenyl-adipinsäurediäthylester. Bei der Einw. von Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure bei 40—50° entsteht 4.5-Diphenyl-5.6-dihydro-pyron-(2)-carbonsäure-(6) (?) (B., *A.* **384**, 159; **391**, 113, 128).

β.β'-Diacetoxy-β.β'-diphenyl-adipinsäurediäthylester $C_{26}H_{30}O_8 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C(C_6H_5)(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Diäthylester (s. den vorangehenden Artikel) durch kurzes Kochen mit wenig Acetanhydrid (BESCHKE, *A.* **384**, 154). — Nadeln (aus Acetanhydrid). F: 171°.

h) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_6$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{15}H_{10}O_6$.

1. *3.4.5.6 - Tetraoxy - phenanthren - carbonsäure - (1)* $C_{15}H_{10}O_6$, s. nebenstehende Formel.

CO₂H / HO OH HO OH

3.4.5.6-Tetramethoxy-phenanthren-carbonsäure-(1) $C_{19}H_{18}O_6 = (CH_3\cdot O)_4C_{14}H_5\,CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 3.4.5.6-Tetramethoxy-1-vinyl-phenanthren mit $KMnO_4$ in wäßr. Aceton (GADAMER, *Ar.* **249**, 668). — Rötliche Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt je nach der Art des Erhitzens zwischen 154° und 167°.

2. *3.4.6.8 - Tetraoxy - phenanthren - carbonsäure - (9)* $C_{15}H_{10}O_6$, s. nebenstehende Formel.

HO CO₂H / HO HO OH

8 - Oxy - 3.4.6 - trimethoxy - phenanthren - carbonsäure - (9) $C_{18}H_{16}O_6 = (HO)(CH_3\cdot O)_3C_{14}H_5\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2558) entsteht aus 3.4.6.8-Tetramethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) bei der Destillation oder beim Erhitzen mit Eisessig im Rohr auf 240° (PSCHORR, KNÖFFLER, *A.* **382**, 59, 61). — Gelbliche Prismen. F: 195°.

3.4.6.8-Tetramethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) $C_{19}H_{18}O_6 = (CH_3\cdot O)_4C_{14}H_5\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Amino-3.4-dimethoxy-α-[2.4-dimethoxy-phenyl]-zimtsäure durch Diazotieren mit Natriumnitrit in wäßrig-methylalkoholischer Schwefelsäure und Verkochen der Diazoniumsalzlösung (PSCHORR, KNÖFFLER, *A.* **382**, 58). — Blättchen (aus Methanol). F: 226° (korr.). Löslich in ca. 40 Tln. heißem Methanol. — Gibt bei der Destillation 3.4.6.8-Tetramethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9)-methylester und das Lacton der 8-Oxy-3.4.6-trimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) (Syst. No. 2558); die letztgenannte Verbindung entsteht auch beim Erhitzen mit Eisessig im Rohr auf 240°, neben 1.3.5.6-Tetramethoxy-phenanthren.

3.4.6.8 - Tetramethoxy - phenanthren - carbonsäure - (9) - methylester $C_{20}H_{20}O_6 = (CH_3\cdot O)_4C_{14}H_5\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.4.6.8-Tetramethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) durch Methylierung oder durch Destillation (PSCHORR, KNÖFFLER, *A.* **382**, 60). — Nadeln (aus Methanol). F: 136—137°.

2. 2-[4-Oxy-phenyl]-3-[α-oxy-α-äthyl-benzyl]-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1) $C_{20}H_{20}O_6$ = $\begin{matrix} HO\cdot C_6H_4\cdot HC \\ C_6H_5\cdot C(C_2H_5)(OH)\cdot HC \end{matrix}\!\!>C(CO_2H)_2$.

2-[3-Brom-4-methoxy-phenyl]-3-[α-oxy-α-äthyl-benzyl]-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylester $C_{23}H_{25}O_6Br = \begin{matrix} CH_3\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot HC \\ C_6H_5\cdot C(C_2H_5)(OH)\cdot HC \end{matrix}\!\!>C(CO_2\cdot CH_3)_2$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* In sehr geringer Menge aus 2-[3-Brom-4-methoxy-phenyl]-3-benzoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylester durch Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther + Benzol bei 35°, neben der niedrigerschmelzenden Form (s. u.) (KOHLER, CONANT, *Am. Soc.* **39**, 1711). — Krystalle (aus Methanol). F: 161°.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. o. bei der höherschmelzenden Form. — Nadeln (aus Methanol). F: 135° (KOHLER, CONANT, *Am. Soc.* **39**, 1711). Unlöslich in Äther. — Wird durch Natriummethylat in Äther schnell verseift.

i) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_6$.

4.4'-Dioxy-5.5'-dimethyl-triphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3'), Benzal-di-o-kresotinsäure $C_{23}H_{20}O_6 = C_6H_5\cdot CH[C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CO_2H]_2$ *(S. 574). B.* Aus 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure und Benzalchlorid in Toluol bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid und Zinkchlorid (BAYER & Co., D. R. P 290601; *C.* **1916** I, 645; *Frdl.* **12**, 213). — Gibt bei aufeinanderfolgendem Sulfurieren, Oxydieren und Behandeln mit p-Toluidin einen nachchromierbaren Wollfarbstoff (B. & Co., D. R. P. 287003; *C.* **1915** II, 935; *Frdl.* **12**, 210).

2''-Chlor-4.4'-dioxy-5.5'-dimethyl-triphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3') $C_{23}H_{19}O_6Cl = C_6H_4Cl\cdot CH[C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure und o-Chlor-benzaldehyd bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid und Zinkchlorid (BAYER & Co., D. R. P. 286433; *C.* **1915** II, 640; *Frdl.* **12**, 212; vgl. GEIGY A.-G., D. R. P. 198909; *C.* **1908** II, 214; *Frdl.* **9**, 203). Aus dem Dinatriumsalz oder Dikaliumsalz des 2''-Chlor-4.4'-dioxy-3.3'-dimethyl-triphenylmethans durch Erhitzen mit Kohlensäure auf 150—200° unter schwachem Druck (B. & Co., D. R. P. 286744; *C.* **1915** II, 772; *Frdl.* **12**, 214). — F: 280°. — Überführung in einen Triphenylmethanfarbstoff durch Oxydation: B. & Co., D. R. P. 287004; *C.* **1915** II, 935; *Frdl.* **12**, 214; G.

2''.6''-Dichlor-4.4'-dioxy-5.5'-dimethyl-triphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3') $C_{23}H_{18}O_6Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot CH[C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure und 2.6-Dichlor-benzaldehyd durch Erwärmen mit Phosphoroxychlorid und Zinkchlorid auf 60—70° (BAYER & Co., D. R. P. 286433; *C.* **1915** II, 640; *Frdl.* **12**, 212; vgl. GEIGY A.-G., D. R. P. 199943; *C.* **1908** II, 363; *Frdl.* **9**, 206). — Oxydation zu einem Triphenylmethanfarbstoff: BAYER & Co., D. R. P. 287004; *C.* **1915** II, 935; *Frdl.* **12**, 214; G.

k) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-38}O_6$.

p-Tolyl-bis-[2-oxy-3-carboxy-naphthyl-(1)]-methan $C_{30}H_{22}O_6 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH[C_{10}H_5(OH)\cdot CO_2H]_2$.

Dimethylester $C_{32}H_{26}O_6 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH[C_{10}H_5(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester und p-Toluylaldehyd durch Einw. von Chlorwasserstoff in Äther (REBEK, *M.* **34**, 1526). — Prismen mit 0,5 $CHCl_3$ (aus Chloroform + Alkohol). F: 218° bis 222° (Zers.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Toluol, schwer in Alkohol, Äther und Petroläther. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine blauviolette Färbung, die nach Zusatz von wenig konz. Salpetersäure in Rot umschlägt. Die Lösung in Alkohol + Aceton wird durch Eisenchlorid gefärbt.

l) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-46}O_6$.

α.β-Diphenyl-α.β-bis-[2-oxy-3-carboxy-naphthyl-(1)]-äthan $C_{36}H_{26}O_6 = HO_2C\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot CO_2H$.

Dimethylester $C_{38}H_{30}O_6 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-4-[α-chlor-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester durch Kochen mit Natrium in Benzol (ROSLAV, *M.* **34**, 1505). — Prismen (aus Benzol). F: 227°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rotviolette Färbung.

5. Oxy-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_7$.

1. **α-Oxy-β-cyclohexyl-butan-α.β.γ-tricarbonsäure** $C_{13}H_{20}O_7$ = $H_2C<{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot C(CO_2H)<{CH(CH_3)\cdot CO_2H \atop CH(OH)\cdot CO_2H}$. *B.* Bariumsalze der Zusammensetzung $Ba_3(C_{13}H_{17}O_7)_2$ entstehen aus den stereoisomeren Lactonen (α-Methyl-β-cyclohexyl-γ-carboxy-paraconsäuren, Syst. No. 2621) vom Schmelzpunkt 152° und 172° durch Einw. von überschüssigem Barytwasser (INGOLD, THORPE, *Soc.* **115**, 369).

2. **α-Oxy-β-cyclohexyl-pentan-α.β.γ-tricarbonsäure** $C_{14}H_{22}O_7$ = $H_2C<{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot C(CO_2H)<{CH(C_2H_5)\cdot CO_2H \atop CH(OH)\cdot CO_2H}$.

a) Modifikation A. *B.* Ein Bariumsalz der Zusammensetzung $Ba_3(C_{14}H_{19}O_7)_2$ entsteht aus dem Lacton (α-Äthyl-β-cyclohexyl-γ-carboxy-paraconsäure, Syst. No. 2621) vom Schmelzpunkt 149° durch Einw. von überschüssigem Barytwasser (INGOLD, THORPE, *Soc.* **115**, 381). — Nur als Salz beständig.

b) Modifikation B. *B.* Durch Einw. von Wasser auf das Lacton (α-Äthyl-β-cyclohexyl-γ-carboxy-paraconsäure, Syst. No. 2621) vom Schmelzpunkt 198° (INGOLD, THORPE, *Soc.* **115**, 381). Aus dem Anhydrid des bei 198° schmelzenden Lactons (Syst. No. 2781) durch Kochen mit Natronlauge und Ansäuern (I., TH.). — Krystalle. Geht beim Aufbewahren an der Luft, schneller beim Erhitzen, in das Lacton (F: 198°) über. — $Ba_3(C_{14}H_{19}O_7)_2$.

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_7$.

Oxy-carbonsäuren $C_8H_6O_7$.

1. ***3.4.5-Trioxy-benzol-dicarbonsäure-(1.2), 3.4.5-Trioxy-phthalsäure, Pyrogallol-dicarbonsäure-(4.5)*** $C_8H_6O_7$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: Benzolring mit CO_2H, CO_2H, OH, OH, HO)

3.4.5-Trimethoxy-phthalsäure, Pyrogallol-trimethyläther-dicarbonsäure-(4.5) $C_{11}H_{12}O_7 = (CH_3\cdot O)_3C_6H(CO_2H)_2$. *B.* Aus Colchicin (Syst. No. 1880) durch Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung (WINDAUS, *C.* **1911** I, 1638; **1914** II, 1455). Aus 4.5.6-Trimethoxy-phthalid (Syst. No. 2552) durch Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung (BARGELLINI, MOLINA, *G.* **42** II, 410; *R. A. L.* [5] **21** II, 149). Aus dem Anhydrid der 3.4.5-Trimethoxy-phthalsäure (Syst. No. 2568) durch kurzes Kochen mit Wasser (W.). — Trikline Krystalle (aus Wasser) (ROSATI, *R. A. L.* [5] **21** II, 359). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 175—176° (W.), 174° (B., M.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Chloroform, unlöslich in Benzol und Petroläther (W.; B., M.). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Behandeln mit Acetylchlorid das Anhydrid (B., M.; W.). Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure Gallussäure (W.). — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine orangegelbe Fällung (B., M.). — **Bariumsalz.** Nadeln (aus verd. Alkohol) (W.).

2. ***3.4.6-Trioxy-benzol-dicarbonsäure-(1.2), 3.4.6-Trioxy-phthalsäure, Oxyhydrochinon-dicarbonsäure-(5.6)*** $C_8H_6O_7$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: Benzolring mit CO_2H, CO_2H, OH, OH, HO)

3.4.6-Trimethoxy-phthalsäure, Oxyhydrochinon-trimethyläther-dicarbonsäure-(5.6) $C_{11}H_{12}O_7 = (CH_3\cdot O)_3C_6H(CO_2H)_2$. *B.* Durch Kochen von 5.6-Dicyan-oxyhydrochinon-trimethyläther mit Kalilauge (BARGELLINI, *G.* **44** I, 188). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei im vorgewärmten Bad bei ca. 185° und geht dabei in das Anhydrid über; bei langsamem Erhitzen findet die Wasserabspaltung schon etwas oberhalb 100° statt. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff. — Gibt bei der Einw. von Acetylchlorid das Anhydrid. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Rotbraun umschlägt.

5.6-Dicyan-oxyhydrochinon-trimethyläther $C_{11}H_{10}O_3N_2 = (CH_3\cdot O)_3C_6H(CN)_2$. *B.* Aus 5.6-Dicyan-oxyhydrochinon-triacetat (*Hptw. Bd. X, S. 577*) durch Einw. von Kalilauge und überschüssigem Dimethylsulfat (BARGELLINI, *G.* **44** I, 187). — Nadeln (aus Alkohol).

F: 195—198°. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, löslich in Alkohol und Benzol in der Wärme, unlöslich in Petroläther und Wasser. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.

3. ***2.4.6-Trioxy-benzol-dicarbonsäure-(1.3), 2.4.6-Trioxy-isophthalsäure, Phloroglucin-dicarbonsäure-(2.4)*** $C_8H_6O_7$, s. nebenstehende Formel.

CO_2H; HO·, ·OH; ·CO_2H; OH

2.4.6-Trioxy-isophthalsäuredimethylester, Phloroglucin-dicarbonsäure-(2.4)-dimethylester $C_{10}H_{10}O_7 = (HO)_3C_6H(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Diäthylester durch Einw. von $^1/_2$ Mol Ammoniak und Methanol in der Kälte (LEUCHS, THEODORESCU, *B.* **43**, 1249). Aus Malonsäuredimethylester durch Erhitzen mit Natriummethylat auf 130—135° (L., TH.). — Nadeln oder Prismen (aus Methanol). F: 145—146°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Aceton, Chloroform und Eisessig, schwer in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Einw. von $^1/_2$ Mol Ammoniak und Alkohol Phloroglucin-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester. — Gibt mit konz. Salpetersäure eine tiefviolette, mit Eisenchlorid in Alkohol eine rotbraune Lösung.

2.4.6-Trioxy-isophthalsäurediäthylester, Phloroglucin-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester $C_{12}H_{14}O_7 = (HO)_3C_6H(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 577)*. *B.* Aus Phloroglucin-dicarbonsäure-(2.4)-dimethylester durch Einw. von Alkohol und $^1/_2$ Mol Ammoniak (LEUCHS, THEODORESCU, *B.* **43**, 1251). — *Darst.* Zur Darstellung aus Malonsäurediäthylester und Natrium vgl. L., SIMION, *B.* **44**, 1878. — Über die Reaktionsprodukte, die bei der Einw. von Salpetersäure auf 2.4.6-Trioxy-isophthalsäurediäthylester entstehen (LEUCHS, GESERICK, *B.* **41**, 4176) vgl. L., THEODORESCU, *B.* **43**, 1239; L., *A.* **460**, 2. Liefert bei der Einw. von Methanol und $^1/_2$ Mol Ammoniak Phloroglucin-dicarbonsäure-(2.4)-dimethylester, bei der Einw. von Methanol und 6 Mol Ammoniak Phloroglucin-dicarbonsäure-(2.4)-methylester-(2)-amid-(4) (L., TH., *B.* **43**, 1248). Beim Erhitzen mit Acetylchlorid in Ligroin bei Gegenwart von Eisenchlorid erhält man 2.4.6-Trioxy-acetophenon-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (LEUCHS, SPERLING, *B.* **48**, 144).

Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{12}H_{14}O_7 + C_6H_3O_6N_3$. Gelbliche Nadeln. F: 76° (SUDBOROUGH, *Soc.* **109**, 1346).

Gelbe Verbindung $C_{22}H_{21}O_{13}N$ *(S. 577)*. Besitzt nach LEUCHS (*A.* **460**, 2, 25) die Zusammensetzung $C_{24}H_{23}O_{14}N$ und die Konstitution (Formel I) (Syst. No. 4331).

I. $C_2H_5\cdot O_2C$; O:; O; $CO_2\cdot C_2H_5$; ·OH; $C_2H_5\cdot O_2C\cdot(HO_2C)$; N; ·$CO_2\cdot C_2H_5$; OH

II. $C_2H_5\cdot O_2C$; O:; O; $CO_2\cdot C_2H_5$; ·OH; $C_2H_5\cdot O_2C\cdot$; N; ·$CO_2\cdot C_2H_5$; OH; O; OH

Rote Verbindung $C_{22}H_{21}O_{13}N$ *(S. 577)*. Besitzt nach LEUCHS (*A.* **460**, 3, 19) die Zusammensetzung $C_{24}H_{23}O_{14}N$ und die Konstitution (Formel II) (Syst. No. 4331).

Verbindung $C_{22}H_{21}O_{12}N$ *(S. 578)*. Besitzt nach LEUCHS (*A.* **460**, 3) die Zusammensetzung $C_{24}H_{23}O_{13}N$ und die Konstitution (Formel III) (Syst. No. 4331).

III. $C_2H_5\cdot O_2C$; O:; O; $CO_2\cdot C_2H_5$; ·OH; $C_2H_5\cdot O_2C\cdot$; N; ·$CO_2\cdot C_2H_5$; HO; OH

2.4.6-Trimethoxy-isophthalsäurediäthylester $C_{15}H_{20}O_7 = (CH_3\cdot O)_3C_6H(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2.4.6-Trioxy-isophthalsäurediäthylester durch Einw. von überschüssigem Diazomethan (HERZIG, ERTHAL, *M.* **32**, 503). — Krystalle (aus Alkohol). F: 88—91°.

2.4.6-Trioxy-isophthalsäure-methylester-amid, Phloroglucin-dicarbonsäure-(2.4)-methylester-(2)-amid-(4) $C_9H_9O_6N = (HO)_3C_6H(CO_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Phloroglucin-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester durch Einw. von 6 Mol Ammoniak und Methanol (LEUCHS, THEODORESCU, *B.* **43**, 1250). — Krystalle (aus Eisessig). F: 240° (Zers.). Sehr wenig löslich in Alkohol und Wasser.

4. ***4.5.6-Trioxy-benzol-dicarbonsäure-(1.3), 4.5.6-Trioxy-isophthalsäure, Pyrogallol-dicarbonsäure-(4.6)***, „Gallocarbonsäure" $C_8H_6O_7$, s. nebenstehende Formel *(S. 578)*. *B.* Durch Erhitzen von Pyrogallol mit 2 Tln. Kaliumbicarbonat im Rohr auf 200° (v. HEMMELMAYR, *M.* **38**, 83). Aus Pyrogallolcarbonsäure durch Erhitzen mit Kaliumbicarbonat und Glycerin auf 170—180° im CO_2-Strom (FEIST, SANDSTEDE, *Ar.* **256**, 29). Durch Erhitzen von Gallussäure mit Kaliumbicarbonat oder Natriumbicarbonat im Rohr auf 150—160° (VOSWINCKEL, DE WEERTH, *B.* **45**, 1243). Beim Erhitzen des Kalium-

CO_2H; HO·; HO·; ·CO_2H; OH

salzes der Gallussäure im Wasserstoffstrom auf ca. 200° (MRAZEK, *M.* **38**, 217). — Sintert etwas zwischen 140—150°; F: ca. 283° (Zers.) (V., DE W.; F., S.), 281° (v. H.). — Liefert beim Kochen mit Acetylchlorid und Phosphoroxychlorid ein Monoacetat der Pyrogallol-dicarbonsäure-(4.6), beim Erhitzen mit Kaliumacetat und wenig Acetanhydrid auf 150—160° Pyrogalloltriacetat (V., DE W.). Zur Darstellung von Wismut sowie Wismut und Jod enthaltenden Salzen vgl. BAYER & Co., D. R. P. 268932, 276072, 295988; *C.* **1914** I, 314; II, 183; **1917** I, 351; *Frdl.* **11**, 1163; **12**, 886; **13**, 790.

Monoacetat der Pyrogallol-dicarbonsäure-(4.6) $C_{10}H_8O_8 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H(OH)_2(CO_2H)_2$. *B.* Aus Pyrogallol-dicarbonsäure-(4.6) durch Kochen mit Acetylchlorid und Phosphoroxychlorid (VOSWINCKEL, DE WEERTH, *B.* **45**, 1244). — Täfelchen mit 0,5 $C_2H_4O_2$ (aus Eisessig); Prismen mit 1 H_2O (aus Sodalösung + Salzsäure). Wird bei 105° wasserfrei. — Zersetzt sich beim Erhitzen oberhalb 150°.

Diacetat der Pyrogallol-dicarbonsäure-(4.6)(?) $C_{12}H_{10}O_9 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H(OH)(CO_2H)_2$ (?). Vgl. hierüber VOSWINCKEL, DE WEERTH, *B.* **45**, 1245.

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_7$.

1. 5-Oxy-benzol-tricarbonsäure-(1.2.3), 5-Oxy-hemimellitsäure $C_9H_6O_7$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: Benzolring mit CO_2H, $\cdot CO_2H$, $\cdot CO_2H$, HO·)

4.6-Dibrom-5-oxy-hemimellitsäure $C_9H_4O_7Br_2 = HO\cdot C_6Br_2(CO_2H)_3$. *B.* Aus 2.2.5.7-Tetrabrom-6-oxy-1.3-dioxo-hydrinden-carbonsäure-(4) durch Erwärmen mit Natronlauge oder besser mit Natriumhypobromit-Lösung (DIMROTH, GOLDSCHMIDT, *A.* **399**, 85). — Würfel (aus Äther + Gasolin). Enthält Krystalläther. Wird oberhalb 220° braun; schmilzt bei ca. 257—258° unter Abspaltung von Wasser. Leicht löslich in Äther und Wasser, unlöslich in Gasolin. — Gibt beim Schmelzen mit Resorcin und Zinkchlorid einen gelben Farbstoff.

2. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_8O_7$.

1. *3-Oxy-2.6-dicarboxy-phenylessigsäure oder 5-Oxy-2.4-dicarboxy-phenylessigsäure* $C_{10}H_8O_7$, s. nebenstehende Formeln *(S. 581)*. F: 249° bis 250° (CURTIS, KENNER, *Soc.* **105**, 290).

(Formeln: Benzolring mit CO_2H, $\cdot CH_2\cdot CO_2H$, $\cdot CO_2H$, OH — oder — Benzolring mit CO_2H, $\cdot CH_2\cdot CO_2H$, $HO_2C\cdot$, OH)

2. *6-Oxy-4-methyl-benzol-tricarbonsäure-(1.2.3), 6-Oxy-4-methyl-hemimellitsäure, Cochenillesäure* $C_{10}H_8O_7$, s. nebenstehende Formel *(S. 581)*. *B.* Aus Coccinon (Syst. No. 1478) durch Oxydation mit alkal. Wasserstoffperoxyd-Lösung bei höchstens 20° (DIMROTH, *A.* **399**, 30). Aus dem Methyläther (s. u.) oder dessen Monomethylester (s. u.) durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 2,0), neben α-Coccinsäure (S. 258) (DIMROTH, *B.* **43**, 1398).

(Formel: Benzolring mit CO_2H, HO·, $\cdot CO_2H$, $\cdot CO_2H$, CH_3)

6-Methoxy-4-methyl-hemimellitsäure, Methyläthercochenillesäure $C_{11}H_{10}O_7 = CH_3\cdot O\cdot C_6H(CH_3)(CO_2H)_3$. *B.* Aus Methyläthercochenillesäure-monomethylester durch Verseifen mit siedender Kalilauge (DIMROTH, *B.* **43**, 1397). Aus dem Dimethylderivat der Carminsäure (Syst. No. 4866) durch Oxydation mit Salpetersäure auf dem Wasserbad (D., *B.* **43**, 1400). — Stäbchen (aus verd. Salzsäure). F: 200° (Zers.) bei raschem Erhitzen. Leicht löslich in siedendem Eisessig, ziemlich leicht in Wasser, löslich in Äther, schwer löslich in Benzol. — Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 2,0) Cochenillesäure und α-Coccinsäure. — Bariumsalz. Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser.

6-Methoxy-4-methyl-hemimellitsäure-monomethylester-(1), Methyläthercochenillesäure-monomethylester $C_{12}H_{12}O_7 = CH_3\cdot O\cdot C_6H(CH_3)(CO_2H)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Dimethyläther des 2.5.7.8-Tetraoxy-4-methyl-6-acetyl-anthrachinon-carbonsäure-(1)-methylesters (Syst. No. 1500) durch Oxydation mit Permanganat in heißer Kaliumcarbonat-Lösung (DIMROTH, *B.* **43**, 1396). Aus dem Dimethylderivat der Carminsäure (Syst. No. 4866) durch Oxydation mit Salpetersäure auf dem Wasserbad (D., *B.* **43**, 1400). — Tafeln (aus Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 178—180° unter Bildung des Anhydrids. Sehr leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, leicht in Äther und Essigester, fast unlöslich in Benzol und Chloroform. — Bariumsalz. Schuppen oder Tafeln (aus Wasser). Sehr wenig löslich in Wasser.

d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_7$.

1. **α-Oxy-β-[4-carboxymethyl-phenyl]-β-carboxy-acrylsäure, α-Oxy-4-carboxymethyl-β-carboxy-zimtsäure** $C_{12}H_{10}O_7 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(CO_2H):C(OH) \cdot CO_2H$.

α-Benzoyloxy-4-cyanmethyl-β-cyan-zimtsäureäthylester $C_{21}H_{16}O_4N_2 = NC \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(CN):C(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus [4-Cyanmethyl-phenyl]-cyan-brenztraubensäureäthylester durch Einw. von Benzoylchlorid und Pyridin (WISLICENUS, PENNDORF, *B.* **43**, 1840). — Prismen (aus Alkohol). F: 99—101°.

2. **β-[6-Oxy-2.4-dimethyl-3.5-dicarboxy-phenyl]-crotonsäure, 6-Oxy-2.4.β-trimethyl-3.5-dicarboxy-zimtsäure** $C_{14}H_{14}O_7 = (HO_2C)_2C_6(CH_3)_2(OH) \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$.

6-Oxy-2.4.β-trimethyl-5-carboxy-3-carbäthoxy-zimtsäure $C_{16}H_{18}O_7 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6(CH_3)_2(OH)(CO_2H) \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus 6-Oxy-2.4.β-trimethyl-α-acetyl-5-carboxy-3-carbäthoxy-zimtsäure oder aus 4.5.7-Trimethyl-3-acetyl-cumarin-dicarbonsäure-(6.8)-äthylester-(6) durch Einw. von alkoh. Schwefelsäure in der Wärme (JORDAN, THORPE, *Soc.* **107**, 400). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 129°. — Liefert beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 180° 4.5.7-Trimethyl-cumarin-carbonsäure-(6)-äthylester. — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine tief purpurrote Färbung.

6-Oxy-2.4.β-trimethyl-3.5-dicarbäthoxy-zimtsäure $C_{18}H_{22}O_7 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2C_6(CH_3)_2(OH) \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4.5.7-Trimethyl-cumarin-dicarbonsäure-(6.8)-diäthylester durch Erwärmen mit verd. Kalilauge (JORDAN, THORPE, *Soc.* **107**, 399). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 122°. — Liefert beim Erhitzen auf 150° das Ausgangsmaterial zurück. — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine tief purpurrote Färbung.

e) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_7$.

3.4.3′.4′.α-Pentaoxy-diphenylmethan-α-carbonsäure, 3.4.3′.4′.α-Pentaoxy-diphenylessigsäure, 3.4.3′.4′-Tetraoxy-benzilsäure $C_{14}H_{12}O_7 = [(HO)_2C_6H_3]_2C(OH) \cdot CO_2H$.

3.4.3′.4′-Tetramethoxy-benzilsäure $C_{18}H_{20}O_7 = [(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3]_2C(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.4.3′.4′-Tetramethoxy-benzil durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (VANZETTI, *R. A. L.* [5] **24** II, 468). Aus Methyl-bis-[3.4-dimethoxy-phenyl]-carbinol durch aufeinanderfolgende Wasserabspaltung und Oxydation (V.). — Blättchen oder Nadeln mit 1 H_2O. F: ca. 68°. — Zersetzt sich von 105° an.

f) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_7$.

4′-[α-Oxy-isopropyl]-diphenyl-tricarbonsäure-(2.3.2′) $C_{18}H_{16}O_7 = (CH_3)_2C(OH) \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Neben anderen Produkten durch Oxydation von Retenchinon mit Permanganat in wäßr. Pyridin in der Hitze (BUCHER, *Am. Soc.* **32**, 377). — Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser. — Verliert beim Erhitzen leicht Wasser unter Bildung eines sodalöslichen Produktes. Gibt bei weiterer Oxydation Diphenyltetracarbonsäure-(2.3.2′.4′) (nicht näher beschrieben) und geringe Mengen Benzol-tricarbonsäure-(1.2.3).

g) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_7$.

2-Oxy-1-[α-dicarboxymethyl-benzyl]-naphthalin-carbonsäure-(3), 3-Oxy-4-[α-dicarboxymethyl-benzyl]-naphthoesäure-(2), β-[2-Oxy-3-carboxy-naphthyl-(1)]-benzylmalonsäure $C_{21}H_{16}O_7$ s. nebenstehende Formel.

$CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H)_2$; ·OH; $\cdot CO_2H$ (Naphthalinring)

3-Oxy-4-[α-dicarbäthoxymethyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester, β-[2-Oxy-3-carbomethoxy-naphthyl-(1)]-benzylmalonsäurediäthylester $C_{26}H_{26}O_7 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot$

$C_{10}H_5(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-4-[α-chlor-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester durch gelindes Erwärmen mit der Natriumverbindung des Malonsäurediäthylesters in Alkohol + Benzol (ROSLAV, *M.* **34**, 1513). — Gelbe Prismen (aus Ligroin). F: 130—131°. — Gibt mit Eisenchlorid allmählich eine grüne Färbung.

h) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-38}O_7$.

[4-Oxy-phenyl]-bis-[2-oxy-3-carboxy-naphthyl-(1)]-methan $C_{29}H_{20}O_7$, s. nebenstehende Formel.

CH($C_6H_4\cdot$OH)
·OH HO·
·CO_2H HO_2C·

[4-Methoxy-phenyl]-bis-[2-oxy-3-carbomethoxy-naphthyl-(1)]-methan $C_{32}H_{26}O_7 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester, Anisaldehyd und Bromwasserstoff in Methanol (WEISHUT, *M.* **34**, 1551). — Hellgelbe Krystalle (aus Benzol + Methanol). F: 213—215°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Äther, Ligroin und Methanol. — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine sehr schwache grüne Färbung.

6. Oxy-carbonsäuren mit 8 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_8$.

1. **2.4.5.6-Tetraoxy-benzol-dicarbonsäure-(1.3), Tetraoxy-isophthalsäure** $C_8H_6O_8 = (HO)_4C_6(CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{12}H_{14}O_8 = (HO)_4C_6(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus salzsaurem 6-Amino-phloroglucin-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester durch Kochen mit Wasser in CO_2-Atmosphäre oder durch Behandeln mit Wasser und Chloroform (LEUCHS, THEODORESCU, *B.* **43**, 1242). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 116—117°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Essigester, ziemlich leicht in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Petroläther, Benzol und heißem Wasser. — Liefert beim Kochen mit Hydroxylamin in wäßrig-alkoholischer Alkalilauge das 4-Monoxim des 3.5-Dioxy-chinon-dicarbonsäure-(2.6)-diäthylesters (Syst. No. 1489). — Gibt mit Sodalösung eine rote Lösung, mit konz. Natronlauge dunkelgrüne Flocken.

2. **Oxy-[3.4.5-trioxy-phenyl]-malonsäure, [3.4.5-Trioxy-phenyl]-tartronsäure** $C_9H_8O_8 = (HO)_3C_6H_2\cdot C(OH)(CO_2H)_2$.

[4-Oxy-3.5-dimethoxy-phenyl]-tartronsäurediäthylester $C_{15}H_{20}O_8 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(OH)\cdot C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Pyrogallol-1.3-dimethyläther durch Kondensation mit Mesoxalsäurediäthylester in Gegenwart von Zinkchlorid und wenig Harnstoff in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur (MAUTHNER, *A.* **395**, 274). — Krystalle (aus Petroläther). F: 60°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Äther, schwer in Ligroin und Petroläther. — Liefert durch aufeinanderfolgende Verseifung und Oxydation mit Kupfersulfat 4-Oxy-3.5-dimethoxy-benzoylameisensäure.

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_8$.

2.4.5.2′.4′.5′-Hexaoxy-diphenylmethan-α-carbonsäure, 2.4.5.2′.4′.5′-Hexaoxy-diphenylessigsäure $C_{14}H_{12}O_8 = [(HO)_3C_6H_2]_2CH\cdot CO_2H$.

2.4.5.2′.4′.5′-Hexamethoxy-diphenylessigsäurenitril $C_{20}H_{23}O_6N = [(CH_3\cdot O)_3C_6H_2]_2CH\cdot CN$. *B.* Aus der Verbindung $C_{19}H_{22}O_6Br_2$ (Ergw. Bd. VI, S. 598) durch Einw. von Silbercyanid in benzolischer Suspension (FABINYI, SZÉKI, *B.* **43**, 2683). — Blättchen (aus Alkohol). F: 155°.

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_8$.

5.6.5'.6'-Tetraoxy-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3'), Dehydrodiprotocatechusäure, Diprotocatechusäure $C_{14}H_{10}O_8$, s. nebenstehende Formel.

HO₂C CO₂H
HO OH HO OH

6.6'-Dioxy-5.5'-dimethoxy-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3'), Dehydrodivanillinsäure $C_{16}H_{14}O_8 = [(HO_2C)(CH_3\cdot O)(HO)C_6H_2-]_2$. *B.* Aus 5.5'-Dimethoxy-6.6'-diacetoxy-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3') durch Erwärmen mit verd. Natronlauge (ELBS, LERCH, *J. pr.* [2] **93**, 5). — Nadeln. F: 295°. Schwer löslich in allen üblichen Lösungsmitteln.

5.5'-Dimethoxy-6.6'-diacetoxy-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3') $C_{20}H_{18}O_{10} = [(HO_2C)(CH_3\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_2-]_2$. *B.* Aus 5.5'-Dimethoxy-6.6'-diacetoxy-diphenyl-dialdehyd-(3.3') bei der Oxydation mit überschüssigem Permanganat in Aceton in der Wärme (ELBS, LERCH, *J. pr.* [2] **93**, 4). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140°. Schwer löslich in Wasser und den meisten anderen Lösungsmitteln.

2.2'-Dinitro-5.5'-dimethoxy-6.6'-diacetoxy-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3') $C_{20}H_{16}O_{14}N_2 = [(HO_2C)(CH_3\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H(NO_2)-]_2$. *B.* Aus 5.5'-Dimethoxy-6.6'-diacetoxy-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3') durch Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure bei —10° (ELBS, LERCH, *J. pr.* [2] **93**, 9). — Nadeln (aus Alkohol). F: 270° (Zers.).

d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-38}O_8$.

Phenyl-bis-[2.4-dioxy-3-carboxy-naphthyl-(1)]-methan $C_{29}H_{20}O_8$, s. nebenstehende Formel.

CH(C₆H₅)
·OH HO·
·CO₂H HO₂C·
OH HO

Diäthylester $C_{33}H_{28}O_8 = C_6H_5\cdot CH[C_{10}H_4(OH)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Aufschlämmung von 1.3-Dioxy-naphthoesäure-(2)-äthylester in 2 Mol Benzaldehyd (NOWAK, *M.* **35**, 913). — Krystalle (aus Benzol). F: 198° (Zers.).

7. Oxy-carbonsäuren mit 9 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_9$.

5-Oxy-benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.4), Phenol-tetracarbonsäure-(2.3.4.5) $C_{10}H_6O_9 = HO\cdot C_6H(CO_2H)_4$. *B.* Aus 5(oder 4)-Oxy-2.3.4(oder 2.3.6)-tricarboxy-benzoyl-ameisensäure durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 130—140° (DIMROTH, GOLDSCHMIDT, *A.* **399**, 87). — Quadratische Kryställchen (aus Aceton + Chloroform). F: 212—214° unter Abspaltung von Wasser. Leicht löslich in Wasser. — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine braunrote Färbung.

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_9$.

α-Oxy-diphenylmethan-tetracarbonsäure-(2.4.2'.4'), Benzhydrol-tetracarbonsäure-(2.4.2'.4') $C_{17}H_{12}O_9 = HO\cdot CH[C_6H_3(CO_2H)_2]_2$. *B.* Durch Reduktion von Benzophenon-tetracarbonsäure-(2.4.2'.4') mit Zinkstaub und Ammoniak (MILLS, *Pr. Cambridge Soc.* **18** [1915], 150). — Geht leicht in ein Lacton (Syst. No. 2622) über.

8. Oxy-carbonsäuren mit 10 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_{10}$.

2.5-Dioxy-benzol-dimalonsäure-(1.4), Hydrochinon-dimalonsäure-(2.5) $C_{12}H_{10}O_{10}$, s. nebenstehende Formel.

CH(CO₂H)₂ / HO· / ·OH / CH(CO₂H)₂

3.6-Dibrom-hydrochinon-dimalonsäure-(2.5)-tetraäthylester $C_{20}H_{24}O_{10}Br_2 = (HO)_2C_6Br_2[CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Durch Reduktion von 3.6-Dibrom-chinon-dimalonsäure-(2.5)-tetraäthylester mit Phenylhydrazin in Toluol (JACKSON, BOLTON, *Am. Soc.* **36**, 1482). — Prismen (aus Toluol). F: 183°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Nitrobenzol und Anilin, unlöslich in Wasser und Eisessig. — Wird von verd. Säuren nicht angegriffen. Beim Kochen mit konz. Bromwasserstoffsäure tritt Zersetzung ein. — Die Lösung in verd. Natronlauge ist hellgrün und wird beim Aufbewahren erst dunkelgrün, dann purpurrot.

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_{10}$.

Hexaoxy-dinaphthyl-dicarbonsäure, Isopurpurogallon $C_{22}H_{14}O_{10} = (HO)_6C_{20}H_6(CO_2H)_2$ *(Hptw. Bd. VI, S. 1077)*. Zur Konstitution vgl. A. G. PERKIN, *Soc.* **101**, 809. — *B.* Aus Purpurogallon (S. 260) durch Oxydation mit Kaliumferricyanid in Kaliumacetat-Lösung oder, in geringer Menge, durch Oxydation mit heißer Schwefelsäure, kalter Sulfomonopersäure oder mit Luft in alkal. Lösung (PERKIN, *Soc.* **101**, 808). — Krystalle (aus verd. Alkohol). — Liefert beim Kochen mit Eisessig und Schwefelsäure Anhydroisopurpurogallon (s. u.). Bei der Einw. von überschüssigem Dimethylsulfat in alkal. Lösung entsteht Hexamethoxy-dinaphthyl-dicarbonsäuredimethylester (s. u.). Beim Sättigen der alkoh. Lösung mit Chlorwasserstoff erhält man Hexaoxy-dinaphthyl-dicarbonsäurediäthylester (s. u.).

Anhydroisopurpurogallon $C_{22}H_{10}O_8$. *B.* Aus Isopurpurogallon (s. o.) durch Kochen mit Eisessig und Schwefelsäure (A. G. PERKIN, *Soc.* **101**, 807). — Gelbe Prismen. F: oberhalb 310°. Sehr wenig löslich in Eisessig.

Anhydrodiacetylisopurpurogallon $C_{26}H_{14}O_{10} = C_{22}H_8O_6(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ *(Hptw. Bd. VI, S. 1077)*. F: 284—286° (A. G. PERKIN, *Soc.* **101**, 807).

Hexamethoxy-dinaphthyl-dicarbonsäuredimethylester $C_{30}H_{30}O_{10} = (CH_3 \cdot O)_6C_{20}H_6(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Isopurpurogallon (s. o.) durch Einw. von überschüssigem Dimethylsulfat in alkal. Lösung (A. G. PERKIN, *Soc.* **101**, 807). — Nadeln (aus Alkohol). F: 210—212°.

Hexaoxy-dinaphthyl-dicarbonsäurediäthylester $C_{26}H_{22}O_{10} = (HO)_6C_{20}H_6(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Isopurpurogallon durch Einw. von Alkohol und Chlorwasserstoff (A. G. PERKIN, *Soc.* **101**, 807). — Gelbliche Blättchen (aus Benzol). F: 217—218°.

9. Oxy-carbonsäuren mit 11 Sauerstoffatomen.

3.4.5.6.4'.5'.6'-Heptaoxy-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2'), 3.4.5.6.4'.5'.6'-Heptaoxy-diphensäure $C_{14}H_{10}O_{11} = HO_2C \cdot C_6H(OH)_3 \cdot C_6(OH)_4 \cdot CO_2H$.

3.4.5.6.4'.5'.6'-Heptamethoxy-diphensäuredimethylester $C_{23}H_{28}O_{11} = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H(O \cdot CH_3)_3 \cdot C_6(O \cdot CH_3)_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 595)*. *B.* Aus Tetramethyläther-flavellagsäure (Syst. No. 2843) durch dreimalige Einw. von Dimethylsulfat und Kalilauge (HERZIG, SCHMIDINGER, *M.* **31**, 824). — Beginnt bei 81° zu erweichen; F: 84°.

J. Oxo-carbonsäuren.

1. Oxo-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_3$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_6H_8O_3$.

1. *Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)* $C_6H_8O_3$ = $\begin{matrix} H_2C—CO \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix}$>CH·$CO_2$H.

Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-methylester $C_7H_{10}O_3$ = O:C_5H_7·CO_2·CH_3 *(S. 597)*. Liefert beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 200° Cyclopentanon (MEERWEIN, *A.* **398**, 248).

Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester $C_8H_{12}O_3$ = O:C_5H_7·CO_2·C_2H_5 *(S. 597)*. Viscosität bei 25°: 0,0350 g/cm sec (THOLE, *Soc.* **105**, 2011).

2. *Cyclopentanon-(3)-carbonsäure-(1)* $C_6H_8O_3$ = $\begin{matrix} OC\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix}$>CH·$CO_2$H *(S. 599)*. *B.* Durch Einw. von 8%iger Schwefelsäure auf Cyclopentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester (HOPE, *Soc.* **101**, 904).

Oxim $C_6H_9O_3N$ = HO·N:C_5H_7·CO_2H *(S. 599)*. F: 177—179° (HOPE, *Soc.* 101, 905)[1]).

Semicarbazon $C_7H_{11}O_3N_3$ = H_2N·CO·NH·N:C_5H_7·CO_2H *(S. 599)*. F: 197—198° (Zers.) (HOPE, *Soc.* **101**, 905).

Äthylester $C_8H_{12}O_3$ = O:C_5H_7·CO_2·C_2H_5 *(S. 600)*. Kp_9: 109—111° (LIPP, *B.* **47**, 873). — Gibt beim Kochen mit Bromessigsäuremethylester und Zink in Benzol und Erhitzen des öligen Reaktionsproduktes mit Natriumbisulfat auf 120—140° „Dehydrohomonorcamphersäure-methylester-äthylester" (Ergw. Bd. IX, S. 342) (HINTIKKA, KOMPPA, *C.* **1918** II, 370). Bei der Kondensation mit α-Brom-isobuttersäureäthylester in Benzol bei Gegenwart von Zink erhält man den Diäthylester der Cyclopentanol-(3)-carbonsäure-(1)-[α-isobuttersäure]-(3) (S. 230) (L.). Bei der Kondensation mit Cyanessigester in Gegenwart von Diäthylamin entsteht [3-Carbäthoxy-cyclopentyliden]-cyanessigsäureäthylester (?) (H., K., *C.* **1918** II, 369).

3. *1-Acetyl-cyclopropan-carbonsäure-(1), α.α-Äthylen-acetessigsäure* $C_6H_8O_3$ = $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix}$>C<$\begin{matrix} CO\cdot CH_3 \\ CO_2H \end{matrix}$.

Äthylester $C_8H_{12}O_3$ = CH_3·CO·C_3H_4·CO_2·C_2H_5 *(S. 600)*. Viscosität bei 25°: 0,0173 g/cm sec (THOLE, *Soc.* **105**, 2011).

4. *1-Methyl-cyclopropan-oxalylsäure-(2), [2-Methyl-cyclopropyl]-glyoxylsäure* $C_6H_8O_3$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot HC \\ H_2C \end{matrix}$>CH·CO·$CO_2$H. *B.* Bei der Oxydation von 1-Methyl-2-propionyl-cyclopropan mit der 3 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Permanganat-Lösung bei 100° (WOHLGEMUTH, *A. ch.* [9] **3**, 151). — Schwach nach Brenztraubensäure riechende Flüssigkeit. Kp_{17}: 100—101°. Färbt sich allmählich gelb. Leicht löslich in Wasser. Ist sehr hygroskopisch. — Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd 2-Methyl-cyclopropan-carbonsäure-(1). Gibt ein bei ca. 130° schmelzendes Phenylhydrazon.

---

[1]) Dieses Präparat ist vielleicht stereoisomer mit dem Oxim von KAY, PERKIN (*Soc.* **89**, 1647) und INGOLD, THORPE (*Soc.* **119**, 501) (HOPE, Priv.-Mitt.).

Semicarbazon $C_7H_{11}O_3N_3 = CH_3\cdot C_3H_4\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 174° (Zers.) (bei raschem Erhitzen) (WOHLGEMUTH, *A. ch.* [9] **3**, 154). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in siedendem Wasser unter teilweiser Hydrolyse, unlöslich in Benzol und Essigester.

2. Oxo-carbonsäuren $C_7H_{10}O_3$.

1. ***Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1), 2-Oxo-hexahydrobenzoesäure*** $C_7H_{10}O_3 = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2-CO\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CO_2H$ *(S. 601)*. *B.* Durch aufeinanderfolgende Einw. von Natriumamid und Kohlendioxyd auf Cyclohexanon in Äther (GARDNER, PERKIN, WATSON, *Soc.* **97**, 1764). — Nadeln (aus Äther). Zersetzt sich bei 81—82°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Sodalösung unter Durchleiten von Schwefeldioxyd Cyclohexanol-(2)-carbonsäure-(1). — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tief violette Färbung.

2. ***Cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1), 4-Oxo-hexahydrobenzoesäure*** $C_7H_{10}O_3 = OC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CO_2H$ *(S. 603)*. *B.* Beim Kochen von Cyclohexanon-(4)-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylester mit 10%iger Schwefelsäure (MEERWEIN, SCHÜRMANN, *A.* **398**, 222).

Oxim $C_7H_{11}O_3N = HO\cdot N:C_6H_9\cdot CO_2H$ *(S. 603)*. F: 148—148,5° (MILLS, BAIN, *Soc.* **97**, 1871). — Läßt sich über die Salze mit Morphin bezw. Chinin in zwei optisch-aktive Formen spalten, deren Salze in Lösung ziemlich rasch racemisiert werden; die entsprechenden freien Säuren racemisieren sich sehr rasch.

Semicarbazon $C_8H_{13}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_9\cdot CO_2H$ *(S. 603)*. Durch Spaltung mit Morphin in Methanol läßt sich eine rechtsdrehende Form darstellen, deren Salze beim Aufbewahren in Lösung allmählich, beim Ansäuern augenblicklich racemisiert werden (MILLS, BAIN, *Soc.* **105**, 71).

3. ***1-Methyl-cyclopentanon-(3)-carbonsäure-(1)*** $C_7H_{10}O_3 = \begin{smallmatrix}OC\cdot CH_2\\H_2C\cdot CH_2\end{smallmatrix}>C(CH_3)\cdot CO_2H$. Inakt. Form. *B.* Durch Erhitzen von 2-Methyl-butan-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester mit fein verteiltem Natrium in Benzol und Kochen des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (RUZICKA, *B.* **50**, 1368). — Öl. Kp_{12}: 170°.

Semicarbazon $C_8H_{13}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_5H_6(CH_3)\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Wasser). F: 189—190° (Zers.) (RUZICKA, *B.* **50**, 1368).

Äthylester $C_9H_{14}O_3 = O:C_5H_6(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man kocht die Säure (s. o.) mit Äthyljodid und alkoh. Natriumäthylat-Lösung (RUZICKA, *B.* **50**, 1368). — Öl. Kp_{12}: 115°. — Liefert bei der Kondensation mit Bromessigsäureäthylester in Gegenwart von Zink in Benzol und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Phosphortribromid in Chloroform den Diäthylester der „Dehydromethylnorhomocamphersäure" (Ergw. Bd. IX, S. 343). Beim Umsetzen mit α-Brom-isobuttersäureäthylester und Zink in Benzol erhält man Oxyhomofenchonsäurediäthylester (S. 231).

4. ***2-Methyl-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(1)*** $C_7H_{10}O_3 = \begin{smallmatrix}H_2C\cdot CH(CH_3)\\OC\text{———}CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen der Verbindung $C_{13}H_{18}O_5$ [2-Methyl-cyclopentanon-(4)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester oder 3-Methyl-cyclopentanon-(5)-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester (Syst. No. 1331 a)] mit 6%iger Salzsäure (HOPE, PERKIN, *Soc.* **99**, 769). — Anscheinend nicht rein erhalten. F: 49—50°. Kp_{15}: 175—177°. In organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Bicarbonat-Lösung 2-Methyl-cyclopentanol-(4)-carbonsäure-(1).

Oxim $C_7H_{11}O_3N = HO\cdot N:C_5H_6(CH_3)\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Äther). F: 135—136° (HOPE, PERKIN, *Soc.* **99**, 769).

Semicarbazon $C_8H_{13}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_5H_6(CH_3)\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Wasser). F: 215—217° (Zers.) (HOPE, PERKIN, *Soc.* **99**, 769).

Äthylester $C_9H_{14}O_3 = O:C_5H_6(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen der Säure (s. o.) mit alkoh. Schwefelsäure (HOPE, PERKIN, *Soc.* **99**, 770). — Öl. Kp_{19}: 128°.

Semicarbazon des Äthylesters $C_{10}H_{17}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_5H_6(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Äther). F: 124—126° (HOPE, PERKIN, *Soc.* **99**, 770).

5. ***3-Methyl-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(1)*** $C_7H_{10}O_3$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot CH_2 \\ OC\cdot CH_2 \end{matrix}$>$CH\cdot CO_2H$ *(S. 605)*. *B.* Beim Erhitzen von 4-Methyl-cyclopentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester mit 6%iger Salzsäure (HOPE, PERKIN, *Soc.* **99**, 774) oder von 1-Methyl-cyclopentanon-(2)-tricarbonsäure-(1.3.4)-triäthylester mit 8%iger Schwefelsäure (H., *Soc.* **101**, 909). — Kp_{16}: 172—175° (H.); Kp_{12}: 162—165° (H., P.).

Oxim $C_7H_{11}O_3N$ = $HO\cdot N:C_5H_6(CH_3)\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Äther). F: 166—167° (Zers.) (HOPE, PERKIN, *Soc.* **99**, 775), 176—177° (Zers.) (H., *Soc.* **101**, 909).

Semicarbazon $C_8H_{13}O_3N_3$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_5H_6(CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 605)*. F: 202° bis 203° (Zers.) (HOPE, PERKIN, *Soc.* **99**, 775).

Äthylester $C_9H_{14}O_3$ = $O:C_5H_6(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 605)*. Kp_{14}: 115—117° (HOPE, PERKIN, *Soc.* **99**, 775); Kp_{20}: 126—127° (H., *Soc.* **101**, 909).

Semicarbazon des Äthylesters $C_{10}H_{17}O_3N_3$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_5H_6(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Äther). F: 138—140° (HOPE, PERKIN, *Soc.* **99**, 775).

6. ***3-Methyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)*** $C_7H_{10}O_3$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot CH_2 \\ H_2C—CO \end{matrix}$>$CH\cdot CO_2H$. Aktive Form.

Äthylester $C_9H_{14}O_3$ = $O:C_5H_6(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 605)*. *B.* Die Kondensation von d-β-Methyl-adipinsäurediäthylester wird in Gegenwart von wenig Alkohol auch durch Natriumamid bewirkt (HALLER, CORNUBERT, *C. r.* **158**, 1618). — α_D: +20° 50′ (unverdünnt; l = 2,5 cm) (ZELINSKY, Ж. **35**, 564).

3. Oxo-carbonsäuren $C_8H_{12}O_3$.

1. ***2-Methyl-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1), 4-Oxo-hexahydro-o-toluylsäure*** $C_8H_{12}O_3$ = $OC<\begin{matrix} CH_2\cdot CH(CH_3) \\ CH_2——CH_2 \end{matrix}>CH\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{10}H_{16}O_3$ = $O:C_6H_8(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 607)*. *B.* {Aus 2-Methyl-cyclohexen-(2)-on-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester durch Reduktion .... *B.* **42**, 1631}; SKITA, PAAL, D. R. P. 230724; *C.* **1911** I, 522; *Frdl.* **10**, 95). — Einw. von 4.4′-Bis-[α-methyl-hydrazino]-diphenylmethan $CH_2[C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot NH_2]_2$: v. BRAUN, *B.* **43**, 1499.

2. ***3-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1), 2-Oxo-hexahydro-m-toluylsäure*** $C_8H_{12}O_3$ = $H_2C<\begin{matrix} CH(CH_3)\cdot CO \\ CH_2——CH_2 \end{matrix}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch aufeinanderfolgende Einw. von Natriumamid und Kohlendioxyd auf 1-Methyl-cyclohexanon-(2) in Petroläther (GARDNER, PERKIN, WATSON, *Soc.* **97**, 1765). — Sirup. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Sodalösung unter Durchleiten von Schwefeldioxyd 3-Methyl-cyclohexanol-(2)-carbonsäure-(1).

Äthylester $C_{10}H_{16}O_3$ = $O:C_6H_8(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 607)*. *B.* Beim Behandeln der Säure (s. o.) mit alkoh. Schwefelsäure (GARDNER, PERKIN, WATSON, *Soc.* **97**, 1766). — Kp_{30}: ca. 125—130°.

3. ***3-Methyl-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(1), 6-Oxo-hexahydro-m-toluylsäure*** $C_8H_{12}O_3$ = $H_2C<\begin{matrix} CH(CH_3)\cdot CH_2 \\ CH_2——CO \end{matrix}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch aufeinanderfolgende Behandlung von 1-Methyl-cyclohexanon-(4) mit Natriumamid und Kohlendioxyd in Petroläther oder Äther (GARDNER, PERKIN, WATSON, *Soc.* **97**, 1769; LUFF, PERKIN, *Soc.* **97**, 2150). — Prismen (aus Äther). F: 101°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, ziemlich schwer in kaltem Wasser. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine purpurrote Färbung, die auf Zusatz von wenig Wasser in Blaurot übergeht.

Äthylester $C_{10}H_{16}O_3$ = $O:C_6H_8(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 608)*. *B.* Durch Behandeln der Säure (s. o.) mit alkoh. Schwefelsäure (GARDNER, PERKIN, WATSON, *Soc.* **97**, 1769). — Kp_{30}: 128—130°.

1-Chlor-3-methyl-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{10}H_{15}O_3Cl$ = $H_2C<\begin{matrix} CH(CH_3)\cdot CH_2 \\ CH_2——CO \end{matrix}>CCl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in 3-Methyl-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester unter Eiskühlung (GRUBE-EINWALD, Dissertation [Göttingen 1913], S. 23). — Hellgelbes, an der Luft rauchendes Öl. Kp_{11}: 134—145°. —

Liefert beim Kochen mit Eisessig und Natriumacetat und nochmaligen Erhitzen nach Zufügen von überschüssigem Natriumhydroxyd zur Reaktionsflüssigkeit 1-Methyl-cyclohexen-(2)-on-(4) (GR.-E.; KÖTZ, BLENDERMANN, MÄHNERT, ROSENBUSCH, *A.* **400**, 86).

4. ***4-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1), 2-Oxo-hexahydro-p-toluylsäure*** $C_8H_{12}O_3 = CH_3\cdot HC<\substack{CH_2-CO\\ CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CO_2H$.

a) ***Inaktive 4-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)*** $C_8H_{12}O_3 = O:C_6H_8(CH_3)\cdot CO_2H$. Das im *Hptw.* *(S. 608)* aufgeführte Präparat von SSOLONINA (Ж. **36**, 960; *C.* **1905** I, 144) ist wahrscheinlich identisch mit 2.6-Dimethyl-5.6-dihydro-pyran-carbonsäure-(3) (Syst. No. 2573), die FARGHER, PERKIN (*Soc.* **105**, 1357) ebenfalls durch Verseifen des [früher als 1-Methyl-2-acetyl-cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(4)-äthylester aufgefaßten] 2.6-Dimethyl-5.6-dihydro-pyran-carbonsäure-(3)-äthylesters mit Bariumhydroxyd erhalten haben. — *B.* Durch aufeinanderfolgende Einw. von Natriumamid und Kohlendioxyd auf inakt. 1-Methyl-cyclohexanon-(3) in Petroläther (GARDNER, PERKIN, WATSON, *Soc.* **97**, 1766). — Prismen (aus Äther). F: 100—103° (Zers.). Leicht löslich in Äther und Alkohol, löslich in Benzol und Petroläther, ziemlich schwer in kaltem Wasser. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Sodalösung unter Durchleiten von CO_2 inakt. 4-Methyl-cyclohexanol-(2)-carbonsäure-(1). — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung.

Äthylester $C_{10}H_{16}O_3 = O:C_6H_8(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(vgl. S. 608)*. *B.* Beim Behandeln der Säure (s. o.) mit alkoh. Schwefelsäure (GARDNER, PERKIN, WATSON, *Soc.* **97**, 1767). — Öl. Kp_{24}: 132—135°. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung.

b) ***Rechtsdrehende 4-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)*** $C_8H_{12}O_3 = O:C_6H_8(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch aufeinanderfolgende Behandlung von rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) mit Natriumamid und Kohlendioxyd in Petroläther (GARDNER, PERKIN, WATSON, *Soc.* **97**, 1767; CHOU, P., *Soc.* **99**, 531). — Prismen (aus Äther oder Petroläther). F: ca. 102—103° (G., P., W.). $[\alpha]_D^{17}$: +97,2° (in Alkohol; c = 2,4) (G., P., W.). — Liefert bei der trocknen Destillation rechtsdrehendes 1-Methyl-cyclohexanon-(3) zurück (G., P., W.). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Sodalösung unter Durchleiten von CO_2 erhält man linksdrehende 4-Methyl-cyclohexanol-(2)-carbonsäure-(1) im Gemisch mit Stereoisomeren (G., P., W.; CH., P.). — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine purpurrote Färbung (G., P., W.).

Äthylester $C_{10}H_{16}O_3 = O:C_6H_8(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(vgl. S. 608)*. *B.* Beim Behandeln der Säure (s. o.) mit alkoh. Schwefelsäure (GARDNER, PERKIN, WATSON, *Soc.* **97**, 1768). — Öl. Kp_{26}: 134—137° (G., P., W.). $[\alpha]_D^{17,5}$: +84,2° (in Alkohol; c = 2,2) (G., P., W.). — Liefert beim Schütteln mit Natriumnitrit und verd. Kalilauge und darauffolgenden Zusetzen von konz. Schwefelsäure zur Reaktionsflüssigkeit 4-Oximino-1-methyl-cyclohexanon-(3) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 312) (KÖTZ, NUSSBAUM, TAKENS, *J. pr.* [2] **90**, 369; vgl. K., WUNSTORF, *J. pr.* [2] **88**, 528).

5. ***1.2-Dimethyl-cyclopentanon-(3)-carbonsäure-(1)*** $C_8H_{12}O_3 = \substack{H_2C-\!\!-\!\!-CH_2\\ |\qquad\qquad\\ OC\cdot CH(CH_3)}>C(CH_3)\cdot CO_2H$. **Opt.-akt. Form.** *B.* Man behandelt das Lacton des 1.2-Dimethyl-cyclopentanol-(3)-dicarbonsäure-(1.3)-amids-(3) (Syst. No. 2619) (Ausgangsmaterial: Isocampholacton, Syst. No. 2460) mit Natriumhypobromit (PORTER, NOYES, *Am. Soc.* **45**, 2369). — Öl. — Gibt mit Methylmagnesiumjodid Isocampholacton und linksdrehende 1.2.3-Trimethyl-cyclopentanol-(3)-carbonsäure-(1) vom Schmelzpunkt 96—97° (S. 10). — $Ba(C_8H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$.

6. ***1.1-Dimethyl-cyclopentanon-(3)-carbonsäure-(2)*** $C_8H_{12}O_3 = \substack{H_2C\cdot C(CH_3)_2\\ |\qquad\qquad\\ H_2C-\!\!-\!\!-CO\;\;}>CH\cdot CO_2H$.

Oxim des Nitrils, Oxim des 1.1-Dimethyl-2-cyan-cyclopentanons-(3) $C_8H_{12}ON_2 = HO\cdot N:C_5H_5(CH_3)_2\cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen des Oxims der 2.2-Dimethyl-1-cyan-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1331 a) auf den Schmelzpunkt (NOYES, MARVEL, *Am. Soc.* **39**, 1270). — Krystalle (aus Wasser). F: 127—128°. — Spaltet beim Erhitzen mit verd. Salzsäure Kohlendioxyd und Ammoniak ab.

7. ***1.1-Dimethyl-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(2)*** $C_8H_{12}O_3$ = $H_2C\cdot C(CH_3)_2$ / OC——CH_2 $>CH\cdot CO_2H$ *(S. 611)*. *B.* Durch Reduktion von 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1) bezw. 1.1-Dimethyl-cyclopenten-(2)-on-(4)-carbonsäure-(2) (S. 301) mit Zinkstaub und Eisessig (Toivonen, *A.* **419**, 213). Aus 2.2(oder 2.4)-Dibrom-5.5-dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1) bezw. 3.5-Dibrom-1.1-dimethyl-cyclopenten-(2)-on-(4)-carbonsäure-(2) (S. 301) durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig (T., *A.* **419**, 212). — Nadeln. F: 104°.

Semicarbazon $C_9H_{15}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_5H_5(CH_3)_2\cdot CO_2H$ *(S. 611)*. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 216—217° (Zers.) (Toivonen, *A.* **419**, 213).

8. ***1.3-Dimethyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)*** $C_8H_{12}O_3$ = $CH_3\cdot HC\cdot CH_2$ / H_2C—CO $>C(CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{10}H_{16}O_3 = O:C_5H_5(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 611)*. Kp_{13}: 108—109° (Zelinsky, Ж. **35**, 564). α_D: +19° 2′ (unverdünnt; l = 2,5 cm) (Z.). — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (Z.) oder mit konz. Salzsäure (Haller, Cornubert, *C. r.* **158**, 1618) 1.3-Dimethyl-cyclopentanon-(4).

4. Oxo-carbonsäuren $C_9H_{14}O_3$.

1. ***[1-Methyl-cyclohexyl]-glyoxylsäure*** $C_9H_{14}O_3$ = $H_2C<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C(CH_3)\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 1-Methyl-1-acetyl-cyclohexan mit alkal. Permanganat-Lösung (Tarbouriech, *C. r.* **150**, 1606). — Kp_{20}: 141°.

Oxim $C_9H_{15}O_3N = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Methanol). Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 160° unter Bildung des Nitrils der 1-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) (Tarbouriech, *C. r.* **150**, 1607).

Semicarbazon $C_{10}H_{17}O_3N_3 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 198° (Tarbouriech, *C. r.* **150**, 1606).

Semicarbazon des Methylesters $C_{11}H_{19}O_3N_3 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln der vorangehenden Verbindung mit Dimethylsulfat und Natriummethylat in Methanol (Tarbouriech, *C. r.* **150**, 1606). — Krystalle (aus Äther oder Benzol). F: 158°. Schwer löslich in Äther und Benzol.

2. ***2.3-Dimethyl-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1)*** $C_9H_{14}O_3$ = $H_2C<\frac{CO——CH(CH_3)}{CH_2\cdot CH(CO_2H)}>CH\cdot CH_3$.

Äthylester $C_{11}H_{18}O_3 = O:C_6H_7(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Hydrieren von 1.2-Dimethyl-cyclohexen-(1)-on-(6)-carbonsäure-(3)-äthylester in Gegenwart von kolloidalem Palladium (Kötz, Blendermann, Mähnert, Rosenbusch, *A.* **400**, 83). — Öl. Kp: 256—258°.

Semicarbazon des Äthylesters $C_{12}H_{21}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_7(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und Semicarbazid oder aus dem Semicarbazon des 1.2-Dimethyl-cyclohexen-(1)-on-(6)-carbonsäure-(3)-äthylesters durch Hydrieren in Gegenwart von kolloidalem Palladium (K., Bl., M., R., *A.* **400**, 83). — F: 210—211° (Zers.).

3. ***1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(2)*** $C_9H_{14}O_3$ = $OC<\frac{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2\cdot CH(CH_3)}>CH\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{11}H_{18}O_3 = O:C_6H_7(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 614)*. Einw. von 4.4′-Bis-[α-methylhydrazino]-diphenylmethan $CH_2[C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot NH_2]_2$: v. Braun, *B.* **43**, 1499.

4. ***2(oder 3)-Isopropyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1), Dihydrotanacetophoron-carbonsäure*** $C_9H_{14}O_3$ = H_2C————CO / $H_2C\cdot CH[CH(CH_3)_2]$ $>CH\cdot CO_2H$ oder $(CH_3)_2CH\cdot HC\cdot CH_2$ / H_2C—CO $>CH\cdot CO_2H$ [1]). *B.* Man hydriert das Natrium-Derivat des Tanacetophoron-carbonsäuremethylesters (S. 302) in Gegenwart von kolloidalem Palladium (Wallach,

[1]) Zur Konstitution des Ausgangsmaterials vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] Toivonen, *C.* **1928** II, 38.

A. **388**, 57). — Dunkles Öl. — Beim Behandeln der schwefelsauren Lösung mit Wasserdampf erhält man 1-Isopropyl-cyclopentanon-(3). — $AgC_9H_{13}O_3$. Sehr zersetzlich.

5. ***3-Methyl-1-äthyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)*** $C_9H_{14}O_3$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot HC\cdot CH_2 \\ H_2C—CO\end{matrix}>C(C_2H_5)\cdot CO_2H$. Optisch aktive Form.

Äthylester $C_{11}H_{18}O_3 = O:C_5H_5(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 616)*. Kp_{14}: 118° (ZELINSKY, PAPPE, Ж. **37**, 626; *Bl.* [4] **2**, 1119). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1478,8 kcal/Mol (SUBOW, Ж. **45**, 248; *C.* **1913** I, 2026; vgl. SWIETOSLAWSKI, *Am. Soc.* **42**, 1099).

6. ***1.2.2-Trimethyl-cyclopentanon-(3)-carbonsäure-(1), Camphononsäure*** $C_9H_{14}O_3$ = $\begin{matrix}OC\cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C——CH_2\end{matrix}>C(CH_3)\cdot CO_2H$. In Benzol-Lösung rechtsdrehende Form *(S. 616)*. *B.* Bei der Oxydation von cis-Camphonolsäure (S. 9) mit Chromsäure (NOYES, GORSLINE, POTTER, *Am. Soc.* **34**, 66). Bei der Oxydation von 3-Oxy-camphersäure-α-amid (S. 230) mit Brom und Natronlauge (BREDT, *J. pr.* [2] **84**, 790). Zur Bildung aus dem Amid der linksdrehenden Camphansäure durch Behandeln mit Natronlauge und Brom vgl. N., G., P., *Am. Soc.* **34**, 64. — Krystalle (aus Wasser). F: 228—230° (B.), 229—230° (N., G., P.). $[\alpha]_D^{17,5}$: +17,8° (in Benzol; c = 2,4); $[\alpha]_D^{25}$: —3,9° (in Alkohol; c = 2) (N., G., P.). — Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in Kaliumcarbonat-Lösung an einer Quecksilberkathode cis- und trans-Camphonolsäure (B., *J. pr.* [2] **84**, 793). Schwieriger erfolgt die Reduktion mit Kaliumamalgam (B., *J. pr.* [2] **84**, 797). Beim Kochen von Camphononsäure mit Natrium und Isoamylalkohol erhält man den Isoamyläther der cis-Camphonolsäure (N., G., P.).

7. ***1.3.3-Trimethyl-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(1), Isofenchocamphononsäure*** $C_9H_{14}O_3$ = $\begin{matrix}OC\cdot CH_2 \\ (CH_3)_2C\cdot CH_2\end{matrix}>C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 1.1.4-Trimethyl-cyclopentanol-(2)-dicarbonsäure-(2.4) mit Bleidioxyd und Essigsäure (ASCHAN, *A.* **387**, 79). — Blätter (aus Wasser). F: 68—70°. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser. — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung beim Kochen. Wird durch 4%ige Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad anscheinend zu 1.1-Dimethyl-cyclopenten-(2)-on-(4)-carbonsäure-(2) bezw. 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1) oxydiert.

Semicarbazon $C_{10}H_{17}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_5H_4(CH_3)_3\cdot CO_2H$. Blätter. Schmilzt bei 216—217°, im vorgewärmten Bad bei 221° (ASCHAN, *A.* **387**, 80).

8. ***1.1-Dimethyl-4-acetyl-cyclobutan-carbonsäure-(2), Pinononsäure*** $C_9H_{14}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot HC<\begin{matrix}CH_2 \\ C(CH_3)_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$.

a) ***l-Pinononsäure, Pinononsäure aus linksdrehendem Verbenon*** $C_9H_{14}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C_4H_4(CH_3)_2\cdot CO_2H$. Ist wohl identisch mit der Pinononsäure aus linksdrehendem Pinen *(S. 617)*. — *B.* Bei der Oxydation von linksdrehendem Verbenol oder linksdrehendem Verbenon mit Kaliumpermanganat (BLUMANN, ZEITSCHEL, *B.* **46**, 1194). — F: 124—128°.

b) ***d-Pinononsäure, Pinononsäure aus rechtsdrehendem Verbenon*** $C_9H_{14}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C_4H_4(CH_3)_2\cdot CO_2H$ *(S. 617)*. *B.* Bei der Oxydation von rechtsdrehendem Verbenol mit 2%iger Permanganat-Lösung (BLUMANN, ZEITSCHEL, *B.* **46**, 1189; vgl. a. FROMM, AUTIN, *A.* **401**, 256; BL., SCHULZ, *A.* **478**, 303). — F: 128—129° (BL., Z.). $[\alpha]_D$: +40,2° (in Äther; p = 4,8) (BL., Z.).

Semicarbazon $C_{10}H_{17}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_4H_4(CH_3)_2\cdot CO_2H$ *(S. 617)*. F: 204° (BLUMANN, ZEITSCHEL, *B.* **46**, 1189).

5. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{16}O_3$.

1. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(2) vom Schmelzpunkt 127—128°*** $C_{10}H_{16}O_3 = OC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(CH_3) \\ CH_2—C(CH_3)_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{12}H_{20}O_3 = O:C_6H_6(CH_3)_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 619)*. Einw. von 4.4'-Bis-[α-methyl-hydrazino]-diphenylmethan $CH_2[C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot NH_2]_2$: v. BRAUN, *B.* **48**, 1499.

2. ***δ-Oxo-δ-cyclopentyl-n-valeriansäure*** $C_{10}H_{16}O_3$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\\ |\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 1-Cyclopentyl-cyclopentanon-(2) mit Chromsäure oder 2%iger Kaliumpermanganat-Lösung (WALLACH, *A.* **389**, 180). — Öl.

Semicarbazon $C_{11}H_{19}O_3N_3 = C_5H_9\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. F: 181—183° (WALLACH, *A.* **389**, 180).

3. ***1.1-Dimethyl-4-acetyl-cyclopentan-carbonsäure-(2) (?)*** $C_{10}H_{16}O_3$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot CO\cdot HC\text{——}CH_2\\ |\\ H_2C\cdot C(CH_3)_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$ (?). *B.* Neben 1.1-Dimethyl-2-formyl-4-acetyl-cyclopentan (?) durch Ozonisieren von γ-Fenchen (ROSCHIER, *C.* **1919** I, 729; KOMPPA, R., *C.* **1918** I, 622; *A.* **470**, 137). — Gelbliches Öl. D_4^{20}: 1,0924; n_D^{20}: 1,4774 (R., *C.* **1919** I, 729; K., R., *A.* **470**, 149). — Liefert bei der Oxydation mit Hypobromit-Lösung trans-Apofenchocamphersäure (Ergw. Bd. IX, S. 319) (R.; K., R., *A.* **470**, 137, 151).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_5H_6(CH_3)_2\cdot CO_2H$ (?). *B.* Beim Behandeln der Säure (s. o.) mit Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat in wenig Wasser (ROSCHIER, *C.* **1919** I, 729; KOMPPA, R., *A.* **470**, 149). — Krystalle (aus Alkohol). F: 220° bis 221°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

4. ***1.2.2-Trimethyl-1-formyl-cyclopentan-carbonsäure-(3), β-Campheraldehydsäure, „Camphoceanaldehydsäure"*** $C_{10}H_{16}O_3$ = $\begin{matrix}(CH_3)(OHC)C\cdot C(CH_3)_2\\ |\\ H_2C\text{——}CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende 1.2.2-Trimethyl-1-formyl-cyclopentan-carbonsäure-(3)*** $C_{10}H_{16}O_3 = (CH_3)_3C_5H_5(CHO)\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt [d-Campher]-chinon mit Kaliumhydroxyd und Wasser auf 280—290°, bis eine Probe der Schmelze sich klar in Wasser löst (BREDT, *J. pr.* [2] **95**, 68). — Krystalle (aus Wasser, Äther oder Benzol). Schmilzt je nach dem Krystallisationsmittel zwischen 74° und 80° (B., *J. pr.* [2] **95**, 68). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Wasser und Schwefelkohlenstoff (B., *J. pr.* [2] **95**, 69). $[\alpha]_D^{18}$: +80,25° (in Methanol; c = 10,6), +103,0° (in Benzol; c = 8,3) (B., *J. pr.* [2] **95**, 69). — Beim Aufbewahren unter Luftabschluß entsteht unter Verflüssigung anscheinend eine polymere Form (B., *J. pr.* [2] **96**, 67). Liefert bei der elektrolytischen Reduktion an einer Quecksilberkathode d-β-Campholid (Syst. No. 2460) (B., *J. pr.* [2] **95**, 71). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 100° erhält man linksdrehendes Acetoxy-β-campholid (B., *J. pr.* [2] **95**, 71) und ein diastereoisomeres rechtsdrehendes Acetoxy-β-campholid (Syst. No. 2507) (B., *J. pr.* [2] **96**, 68).

Oxim $C_{10}H_{17}O_3N = (CH_3)_3C_5H_5(CH:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Wasser). F: 153° bis 155°; Kp_3: 165° (BREDT, *J. pr.* [2] **95**, 69). $[\alpha]_D^{18}$: +55,7° (in Methanol; c = 7,7).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}O_3N_3 = (CH_3)_3C_5H_5(CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Wasser). F: 195—196° (Zers.) (BREDT, *J. pr.* [2] **95**, 70). Ist leicht sublimierbar.

b) ***Inakt. 1.2.2-Trimethyl-1-formyl-cyclopentan-carbonsäure-(3)*** $C_{10}H_{16}O_3 = (CH_3)_3C_5H_5(CHO)\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt [dl-Campher]-chinon mit Kaliumhydroxyd und Wasser auf 280—290°, bis sich eine Probe der Schmelze klar in Wasser löst (BREDT, *J. pr.* [2] **95**, 67). — Krystalle (aus Äther). F: 61—64° (B., *J. pr.* [2] **95**, 68). — Oxydiert sich, besonders leicht in Lösung, beim Aufbewahren an der Luft zu einer 1.2.2-Trimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3) (B., *J. pr.* [2] **95**, 68). Liefert bei der elektrolytischen Reduktion an einer Quecksilberkathode dl-β-Campholid (Syst. No. 2460) (B., *J. pr.* [2] **95**, 71). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid im Rohr auf 100° erhält man inaktives Acetoxy-β-campholid vom Schmelzpunkt 97—98° (B., *J. pr.* [2] **95**, 70) und eine diastereoisomere Verbindung vom Schmelzpunkt 73—74° (B., *J. pr.* [2] **96**, 69).

Oxim $C_{10}H_{17}O_3N = (CH_3)_3C_5H_5(CH:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Wasser). F: 148° bis 149° (BREDT, *J. pr.* [2] **95**, 69).

5. ***1.1-Dimethyl-4-acetyl-cyclobutan-essigsäure-(2), 2.2-Dimethyl-3-acetyl-cyclobutylessigsäure, Pinonsäure*** $C_{10}H_{16}O_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\\ C(CH_3)_2\end{matrix}>CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

a) ***Linksdrehende feste Pinonsäure, l-Pinonsäure*** $C_{10}H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C_4H_4(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 622)*. *B.* Neben inakt. Pinonsäure und anderen Produkten bei

der Oxydation von linksdrehendem Pinan mit Permanganat in Eisessig bei 30° (LIPP, *B.* **56**, 2105). — Prismen (aus Wasser). F: 68—69° (L.; BARBIER, GRIGNARD, *Bl.* [4] **7**, 553). $D_4^{110,7}$: 1,0257 (EYKMAN, *C.* **1911** II, 1029). $n_\alpha^{110,7}$: 1,4462 (EY.). $[\alpha]_D$: —87,4° (in Chloroform) (L.); $[\alpha]_D^{20}$: —90,6° (in Chloroform; p = ca. 7) (B., GR.).

b) ***Rechtsdrehende feste Pinonsäure, d-Pinonsäure*** $C_{10}H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C_4H_4(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 623)*. *B.* Bei der Oxydation von rechtsdrehendem Pinan mit Kaliumpermanganat in Eisessig (LIPP, *B.* **56**, 2105). — F: 68—69° (SCHORGER, *C.* **1914** II, 1107). $[\alpha]_D$: +92,7° (SCH.). — Liefert bei der Oxydation mit Natriumhypochlorit inakt. Pinsäure und kleinere Mengen linksdrehende Pinsäure (BARBIER, GRIGNARD, *Bl.* [4] **7**, 557).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_4H_4(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 623)*. F: 203—205° (SCHORGER, *C.* **1914** II, 1107).

c) ***Inaktive feste Pinonsäure, dl-Pinonsäure,*** „α-Pinonsäure" $C_{10}H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C_4H_4(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 623)*. $D_4^{100,1}$: 0,9975; $n_\alpha^{100,1}$: 1,4381 (EYKMAN, *C.* **1911** II, 1029). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,15\times 10^{-5}$ (aus der Leitfähigkeit berechnet) (ROTH, ÖSTLING, *B.* **46**, 315). — Bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure erhält man außer Pinsäure, Terebinsäure und Oxalsäure (BAEYER, *B.* **29**, 328) auch Terpenylsäure (LOCQUIN, *Bl.* [4] **13**, 166).

Methylester $C_{11}H_{18}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C_4H_4(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Kp_{11}: 127,6—128°; Kp_{755}: 254—255° (ÖSTLING, *Soc.* **101**, 474). $D_4^{15,3}$: 1,0187 (Ö.). Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1477,1 kcal/Mol (ROTH, Ö., *B.* **46**, 312). $n_\alpha^{15,6}$: 1,4530; $n_D^{15,6}$: 1,4558; $n_\beta^{15,6}$: 1,4616; $n_\gamma^{15,6}$: 1,4668 (Ö.).

d) ***Ölige Pinonsäure*** $C_{10}H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C_4H_4(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Präparat von Harries, v. Splawa-Neyman. *B.* Aus Pinonaldehyd beim Aufbewahren an der Luft oder bei Oxydation mit Permanganat (HARRIES, v. SPLAWA-NEYMAN, *C.* **1916** II, 994). — Kp_{12}: 180—188°. $[\alpha]_D^{20}$: +3,9° (in Chloroform; p = 25).

6. ***1-Isopropyl-2-acetyl-cyclopropan-essigsäure-(1), 1-Isopropyl-2-acetyl-cyclopropylessigsäure, α-Tanacetketocarbonsäure, α-Thujaketonsäure*** $C_{10}H_{16}O_3 = \begin{matrix}CH_3\cdot CO\cdot HC\\ H_2C\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_2\cdot CO_2H\\ CH(CH_3)_2\end{matrix}$ *(S. 624)*. *B.* Zur Bildung durch Oxydation von Tanaceton mit Kaliumpermanganat vgl. THOMSON, *Soc.* **97**, 1510. — F: 75—76° (TH.), 78° (ROTH, ÖSTLING, *B.* **46**, 311). $D_4^{79,4}$: 1,0115 (EYKMAN, *C.* **1911** II, 1029). Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1327,2 kcal/Mol (R., Ö.). $n_\alpha^{79,6}$: 1,4475 (EY.). $[\alpha]_D^{18}$: +244,0° (in Wasser; p = 0,68); $[\alpha]_D^{18}$: +214,8° (in Methanol; p = 5,6); $[\alpha]_D^{18}$: +244,8° (in Chloroform; p = 5,1); $[\alpha]_D^{14}$: +194,0° (in Äther; p = 6,9); $[\alpha]_D^{19}$: +224,1° (in Eisessig; p = 4,6) (TH.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,15\times 10^{-5}$ (aus der Leitfähigkeit berechnet) (R., Ö., *B.* **46**, 315). — Verhalten beim Kochen mit 20%iger Salzsäure: TH., *Soc.* **97**, 1515. Leitet man Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung und kocht den entstandenen gechlorten Ester mit methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung oder verd. Kalilauge, so erhält man Tanacetophoron (WALLACH, *A.* **414**, 221). — Ammoniumsalz. $[\alpha]_D^{19}$: +170° (in Wasser; p = 0,88) (TH., *Soc.* **97**, 1511).

Oxim $C_{10}H_{17}O_3N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_3H_3[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 625)*. F: 174° bis 175° (THOMSON, *Soc.* **97**, 1510). $[\alpha]_D$: +5,6° (in Eisessig; p = 1,7). Die Lösung in verd. Alkali ist linksdrehend.

Semicarbazon $C_{11}H_{19}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_3H_3[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2H$. F: 183—184° (THOMSON, *Soc.* **97**, 1510). $[\alpha]_D^{18}$: +227,8° (in Eisessig; p = 2,3).

Methylester $C_{11}H_{18}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C_3H_3[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man behandelt das Silbersalz der Säure (s. o.) mit Methyljodid (ÖSTLING, *Soc.* **101**, 470). — $D_4^{19,1}$: 1,0126. n_α^{17}: 1,4538; n_D^{17}: 1,4564; n_β^{17}: 1,4627; n_γ^{17}: 1,4680. — Liefert bei der Destillation unter vermindertem Druck den Methylester der β-Thujaketonsäure (Ergw. Bd. III/IV, S. 256).

7. ***Fenchenonsäure*** $C_{10}H_{16}O_3 = O:C_9H_{15}\cdot CO_2H$ *(S. 625)* von ASCHAN (*C.* **1909** II, 26) war wahrscheinlich unreine dl-Oxy-α-fenchensäure (S. 17) (KOMPPA, ROSCHIER, *Ann. Acad. Sci. Fenn.* **10** A No. 3, S. 5; *C.* **1917** I, 751).

6. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{18}O_3$.

1. ***4-Methyl-1-propyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)*** $C_{11}H_{18}O_3 = CH_3\cdot HC\!<\!\begin{matrix}CH_2-CO\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!C(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. Optisch aktive Form.

Äthylester $C_{13}H_{22}O_3 = (CH_3)(C_2H_5\cdot CH_2)C_6H_7(:O)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt die Kaliumverbindung des rechtsdrehenden 4-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylesters mit Propyljodid (KÖTZ, NUSSBAUM, TAKENS, *J. pr.* [2] **90**, 367). Man hydriert 4-Methyl-1-allyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester in Alkohol in Gegenwart von kolloidalem Palladium (K., N., T., *J. pr.* [2] **90**, 364). — Öl. Kp_{20}: 145—150°; Kp: 263—265°. — Liefert beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge optisch-aktives 1-Methyl-4-propyl-cyclohexanon-(3). Beim Erhitzen mit Natriumäthylat in Alkohol auf 150° entsteht β'-Methyl-α-propyl-pimelinsäure-diäthylester.

Semicarbazon des Äthylesters $C_{14}H_{25}O_3N_3 = (CH_3)(C_2H_5\cdot CH_2)C_6H_7(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. F: 158—159° (KÖTZ, NUSSBAUM, TAKENS, *J. pr.* [2] **90**, 365).

2. ***2-Methyl-3-isopropyl-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1)*** $C_{11}H_{18}O_3 = H_2C<\begin{matrix}CO\cdot CH[CH(CH_3)_2]\\CH_2\text{——}CH(CO_2H)\end{matrix}>CH\cdot CH_3$.

Äthylester $C_{13}H_{22}O_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_7(:O)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man hydriert 2-Methyl-3-isopropyl-cyclohexen-(2)-on-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester in Gegenwart von kolloidalem Palladium (KÖTZ, BLENDERMANN, MÄHNERT, ROSENBUSCH, *A.* **400**, 85). — Kp: 268—270°; Kp_{14}: 142—144°. — Ist schwer verseifbar.

3. ***1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(2), p-Menthanon-(3)-carbonsäure-(2), Menthon-carbonsäure-(2)*** $C_{11}H_{18}O_3 = CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\text{——}CH_2\\CH(CO_2H)\cdot CO\end{matrix}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. Rechtsdrehende Form aus l-Menthon oder d-Isomenthon *(S. 627)*. *B.* Durch aufeinanderfolgende Einw. von Natriumamid und Kohlendioxyd auf l-Menthon oder „d-Isomenthon" (Gemisch mit l-Menthon) in Petroläther, neben p-Menthanon-(3)-dicarbonsäure-(2.2) (GARDNER, PERKIN, WATSON, *Soc.* **97**, 1770). — $[\alpha]_D$: +22,6° (in Alkohol; c = 3,2). — Beim Aufbewahren oder Destillieren entsteht „d-Isomenthon" (Gemisch mit l-Menthon). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in sodaalkalischer Lösung erhält man rechtsdrehende p-Menthanol-(3)-carbonsäure-(2).

4. ***1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(2), p-Menthanon-(6)-carbonsäure-(2), Carvomenthon-carbonsäure-(6)*** $C_{11}H_{18}O_3 = CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CO\text{——}CH_2\\CH(CO_2H)\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH(CH_3)_2$.

8-Chlor-p-menthanon-(6)-carbonsäure-(2)-nitril, 8-Chlor-6-cyan-carvomenthon, 6-Cyan-dihydrocarvon-hydrochlorid $C_{11}H_{16}ONCl = (CH_3)[(CH_3)_2CCl]C_6H_7(:O)\cdot CN$ *(S. 627)*. *B.* Man sättigt eine Suspension von Cyancaron (S. 306) in konz. Salzsäure in der Kälte mit Chlorwasserstoff (CLARKE, LAPWORTH, *Soc.* **97**, 16). — F: 69°. $[\alpha]_D^{18}$: +25,6° (in Alkohol; c = 1,6).

8-Brom-p-menthanon-(6)-carbonsäure-(2)-nitril, 8-Brom-6-cyan-carvomenthon, 6-Cyan-dihydrocarvon-hydrobromid $C_{11}H_{16}ONBr = (CH_3)[(CH_3)_2CBr]C_6H_7(:O)\cdot CN$ *(S. 627)*. *B.* Beim Behandeln von Cyancaron (S. 306) mit einer gesättigten Bromwasserstoff-Eisessig-Lösung (CLARKE, LAPWORTH, *Soc.* **97**, 16). — Nadeln (aus Alkohol). F: 85°. $[\alpha]_D^{14}$: +25,8° (in Alkohol; c = 1,3). — Liefert bei der Einw. von methylalkoholischer Kalilauge in der Kälte Cyancaron.

5. ***Oxo-carbonsäure*** $C_{11}H_{18}O_3 = O:C_{10}H_{17}\cdot CO_2H$ ***aus Caryophyllen.*** *B.* Neben anderen Produkten bei der Spaltung der Caryophyllenozonide (aus Rohcaryophyllen) durch Erhitzen mit Eisessig auf 95—110° (SEMMLER, MAYER, *B.* **44**, 3662). — Schwach gelbgrünes Öl. $Kp_{11,5}$: 183—187°. D^{20}: 1,040. n_D^{20}: 1,4677. α_D^{20}: +44°. — Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure, Permanganat oder alkal. Bromlösung Caryophyllensäure (Ergw. Bd. IX, S. 321) und α.α-Dimethyl-bernsteinsäure. — $AgC_{11}H_{17}O_3$. Weißer Niederschlag. Fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Benzol.

Semicarbazon $C_{12}H_{21}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_{10}H_{17}\cdot CO_2H$. Prismen (aus Methanol). F: 183° (SEMMLER, MAYER, *B.* **44**, 3663). Schwer löslich in Methanol und Alkohol in der Kälte, sehr schwer in Äther.

Methylester $C_{12}H_{20}O_3 = O:C_{10}H_{17}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid (SEMMLER, MAYER, *B.* **44**, 3663). — $Kp_{15,5}$: 139—142°. D^{20}: 0,9913. n_D^{20}: 1,4527. α_D^{20}: +42°.

7. **ε-Oxo-ε-cyclohexyl-n-capronsäure, δ-Hexahydrobenzoyl-n-valeriansäure** $C_{12}H_{20}O_3 = C_6H_{11}\cdot CO\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 1-Cyclohexyl-cyclohexanon-(2) mit CrO_3 in Eisessig auf dem Wasserbad (WALLACH,

A. **381**, 105). Man oxydiert δ-Hexahydrobenzal-n-valeriansäure mit alkal. Permanganat-Lösung und dann mit Chromschwefelsäure (W., *A.* **389**, 173). Durch Hydrieren von δ-[Δ^1-Tetrahydrobenzoyl]-n-valeriansäure in schwach alkalischer Lösung in Gegenwart von kolloidalem Palladium (W., *A.* **381**, 105). Durch Oxydation von ε-Amino-ε-cyclohexyl-n-capronsäure mit schwach alkalischer Permanganat-Lösung (W., *A.* **389**, 171). — Krystalle (aus Ligroin + Äther). F: 58° (W., *A.* **381**, 105). Läßt sich unter vermindertem Druck unzersetzt destillieren (W., *A.* **381**, 106). — Ist beständig gegen Chromsäure (W., *A.* **381**, 107). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol ε-Oxy-ε-cyclohexyl-n-capronsäure (W., *A.* **381**, 110; **389**, 175). Verhalten bei der Kalischmelze: W., *A.* **381**, 111. — $AgC_{12}H_{19}O_3$ (W., *A.* **389**, 172).

Oxim $C_{12}H_{21}O_3N = C_6H_{11}\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot [CH_2]_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Nadeln (aus verd. Methanol). F: 104—105° (WALLACH, *A.* **389**, 174). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in kaltem Wasser. — Liefert beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Äther Adipinsäure-monocyclohexylamid.

Semicarbazon $C_{13}H_{23}O_3N_3 = C_6H_{11}\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot [CH_2]_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Nadeln (aus Methanol). F: 172—173° (WALLACH, *A.* **381**, 106; **389**, 172).

Methylester $C_{13}H_{22}O_3 = C_6H_{11}\cdot CO\cdot CH_2\cdot [CH_2]_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln der Säure (S. 299) mit Methanol und Chlorwasserstoff (WALLACH, *A.* **381**, 106). — Kp_{13}: 173°. D^{18}: 1,0175. n_D^{18}: 1,4658. — Kondensiert sich in Toluol-Lösung unter Einw. von Natrium zu 1-Hexahydrobenzoyl-cyclopentanon-(2)(?).

Amid $C_{12}H_{21}O_2N = C_6H_{11}\cdot CO\cdot CH_2\cdot [CH_2]_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Methylester der Säure durch Behandeln mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak oder besser aus dem Ammoniumsalz der Säure durch Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 220° (WALLACH, *A.* **389**, 173). — Schuppen (aus Wasser). F: 105°. Leicht löslich in Äther.

ε-Oxo-ε-[1(oder 2)-chlor-cyclohexyl]-n-capronsäure, δ-[1(oder 2)-Chlor-hexahydrobenzoyl]-n-valeriansäure $C_{12}H_{19}O_3Cl = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CCl\cdot CO\cdot CH_2\cdot [CH_2]_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CHCl}{CH_2—CH_2}>CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot [CH_2]_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Eisessig-Lösung der δ-[Δ^1-Tetrahydrobenzoyl]-n-valeriansäure (WALLACH, *A.* **381**, 100). — Blätter (aus Ligroin). F: 48—51°.

8. 1.2.2-Trimethyl-3-isobutyryl-cyclopentan-carbonsäure-(1) $C_{13}H_{22}O_3 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\cdot CH[CO\cdot CH(CH_3)_2]}{H_2C——C(CH_3)(CO_2H)}>C(CH_3)_2$.

Methylester $C_{14}H_{24}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot C_5H_5(CH_3)_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus [d-Camphersäure]-dimethylester und Isopropylmagnesiumjodid (SHIBATA, *Soc.* **97**, 1244). — Öl. Kp_7: 140—142°; Kp_{20-21}: 159—160°. — Durch Oxydation mit Permanganat oder durch Einw. von alkoh. Kalilauge erhält man Camphersäure.

9. Oxo-carbonsäure $C_{14}H_{24}O_3 = O:C_{13}H_{23}\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 1-Methyl-2 (oder 4)-[3-methyl-cyclohexyl]-cyclohexanon-(3) mit CrO_3 in Eisessig (WALLACH, *A.* **389**, 177). — Kp_{14}: 222—225°. — $AgC_{14}H_{23}O_3$.

Semicarbazon $C_{15}H_{27}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_{13}H_{23}\cdot CO_2H$. F: 169—171° (WALLACH, *A.* **389**, 178).

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_3$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_8H_{10}O_3$.

1. *2-Methyl-cyclohexen-(2)-on-(4)-carbonsäure-(1) und 2-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(4)-carbonsäure-(1)* $C_8H_{10}O_3 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(CH_3)}{CH_2—CH_2}>CH\cdot CO_2H$ und $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot C(CH_3)}{CH_2—CH_2}>C\cdot CO_2H$.

2-Methyl-cyclohexen-(2)-on-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester (Formel I) und **2-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester** (Formel II), „**Hagemannscher Ester**" $C_{10}H_{14}O_3 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(CH_3)}{CH_2—CH_2}>CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (I) und

$OC<\substack{CH_2\cdot C(CH_3)\\CH_2——CH_2}>C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (II) *(S. 631).* {Bei der Reduktion mit Wasserstoff ... Palladium ... 2-Methyl-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester ... *B.* **42**, 1631}; SKITA, PAAL, D. R. P. 230724; *C.* **1911** I, 522; *Frdl.* **10**, 95). Liefert mit Methyljodid in Gegenwart von Natriumäthylat 1.2-Dimethyl-cyclohexen-(1)-on-(6)-carbonsäure-(3)-äthylester (KÖTZ, BLENDERMANN, MÄHNERT, ROSENBUSCH, *A.* **400**, 82). Beim Eingießen einer alkal. Lösung des HAGEMANNschen Esters in eine essigsaure Lösung von Benzoldiazoniumacetat erhält man das 3-Phenylhydrazon des 2-Methyl-cyclohexen-(1)-dion-(3.4)-carbonsäure-(1)-äthylesters (Syst. No. 2049) (DIECKMANN, *B.* **45**, 2696).

2. ***5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1)*** bezw. ***1.1-Dimethyl-cyclopenten-(2)-on-(4)-carbonsäure-(2)*** $C_8H_{10}O_3$ = $(CH_3)_2C<\substack{C(CO_2H)\cdot CH_2\\CH——CO}$ bezw. $(CH_3)_2C<\substack{C(CO_2H):CH\\CH_2——CO}$ *(S. 632)*[1]). *B.* Man oxydiert rechtsdrehende oder inaktive Dehydroisofenchocamphersäure (Ergw. Bd. IX, S. 345, 346) mit Permanganat in Kaliumcarbonat-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unter Durchleiten von CO_2 und dampft die schwach alkal. Lösung der entstandenen α.δ-Dioxo-β.β-dimethylcapronsäure (Ergw. Bd. III/IV, S. 264) ein (TOIVONEN, *A.* **419**, 204, 209; *C.* **1923** I, 1356; vgl. ASCHAN, *A.* **387**, 76). Entsteht anscheinend auch bei der Oxydation von Isofenchocamphononsäure (S. 296) mit $4^0/_0$iger Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad (A., *A.* **387**, 81). Aus 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-äthylester-(2) bezw. 1.1-Dimethyl-cyclopenten-(2)-on-(4)-tricarbonsäure-(2.3.5)-äthylester-(3) (Syst. No. 1368a) durch kurzes Erhitzen mit wenig Wasser auf 200° (INGOLD, THORPE, *Soc.* **115**, 383). — Blätter (aus Benzol). F: 181° (TOI.; A.). Schwer löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin und Petroläther (TOI.). In 100 g Wasser lösen sich bei 25° ca. 0,55 g (TOI.). — Geschwindigkeit der Reduktion durch Natriumamalgam: INGOLD, THORPE, *Soc.* **115**, 346, 374. Bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig entsteht 1.1-Dimethyl-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(2) (TOI., *A.* **419**, 212). Liefert mit Brom in Eisessig ein Dibrom-Substitutionsprodukt (s. u.) (TOI., *A.* **419**, 212; *C.* **1923** I, 1356; FARMER, ING., THO., *Soc.* **121**, 142, 153). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 222° (TOI., *A.* **419**, 210). — $AgC_8H_9O_3$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (A., *A.* **387**, 77).

Semicarbazon $C_9H_{13}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_5H_3(CH_3)_2\cdot CO_2H$ *(S. 633).* Blättchen mit $1 C_2H_4O_2$ (aus Eisessig). F: 255—256° (Zers.) (TOIVONEN, *A.* **419**, 210).

Methylester $C_9H_{12}O_3 = O:C_5H_3(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen der Säure (s. o.) mit methylalkoholischer Schwefelsäure (TOIVONEN, *A.* **419**, 210). — Kümmelartig riechende Flüssigkeit. Kp_{14}: 112—113°. D_4^{20}: 1,0783. $n_D^{15,5}$: 1,4786.

Äthylester $C_{10}H_{14}O_3 = O:C_5H_3(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln der Säure (s. o.) mit alkoh. Schwefelsäure (TOIVONEN, *C.* **1923** I, 1356). — Kp_{20}: 90°. D_4^{20}: 1,0411. n_D^{20}: 1,4720.

2.2(oder 2.4)-Dibrom-5.5-dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1) bezw. **3.5-Dibrom-1.1-dimethyl-cyclopenten-(2)-on-(4)-carbonsäure-(2)** $C_8H_8O_3Br_2$ = $(CH_3)_2C<\substack{C(CO_2H)\cdot CBr_2\\CH——CO}$ oder $(CH_3)_2C<\substack{C(CO_2H)\cdot CHBr\\CBr——CO}$ bezw. $(CH_3)_2C<\substack{C(CO_2H)=CBr\\CHBr——CO}$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. FARMER, INGOLD, THORPE, *Soc.* **121**, 142, 153; TOIVONEN, *C.* **1923** I, 1356. — *B.* Beim Behandeln von 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1) bezw. 1.1-Dimethyl-cyclopenten-(2)-on-(4)-carbonsäure-(2) mit Brom in Eisessig (TOIVONEN, *A.* **419**, 212). — Blättchen (aus Essigsäure). F: 164°. — Entfärbt sodaalkalische Permanganat-Lösung sofort. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig erhält man 1.1-Dimethyl-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(2).

2. Oxo-carbonsäuren $C_9H_{12}O_3$.

1. ***1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3)-essigsäure-(2)*** (?), ***[6-Oxo-2-methyl-cyclohexen-(1)-yl]-essigsäure*** (?) $C_9H_{12}O_3 = H_2C<\substack{CH_2\cdot C(CH_3)\\CH_2——CO}>C\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (?).

Methylester $C_{10}H_{14}O_3 = O:C_6H_6(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ (?). *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Ozonspaltung des „Parakautschuk-Regenerats" aus Parakautschukhydrochlorid und nachfolgenden Veresterung mit Methanol in Gegenwart von Salzsäure (HARRIES, *A.* **406**, 224). — Kp_{12-13}: ca. 150°. — Liefert mit Hydroxylamin in Methanol eine Verbindung $C_9H_{17}O_4N_3$ (Oxaminooximhydroxamsäure ?) [Krystalle; F: 183°; fast unlöslich in allen Lösungs-

[1]) Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] FARMER, INGOLD, THORPE, *Soc.* **121**, 131; TOIVONEN, *C.* **1923** I, 1356.

mitteln, löslich in Säuren und Alkalien; reduziert FEHLINGsche Lösung in der Kälte]. — Liefert ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 182° und ein Phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 184—185°.

2. ***1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3)-essigsäure-(4) oder 1-Methyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-essigsäure-(2)*** $C_9H_{12}O_3 = CH_3\cdot C{<}{CH—CO \atop CH_2\cdot CH_2}{>}CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $OC{<}{CH:C(CH_3) \atop CH_2—CH_2}{>}CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Methylester, „Anhydrodiacetylvaleriansäuremethylester" $C_{10}H_{14}O_3 = O:C_6H_6(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man behandelt $\beta.\delta$-Diacetyl-n-valeriansäure (aus d-Limonendiozonid) mit methylalkoholischer Salzsäure bei Zimmertemperatur und destilliert das Reaktionsprodukt unter vermindertem Druck; man trennt den Methylester von dem gleichzeitig entstandenen $\beta.\delta$-Diacetyl-n-valeriansäuremethylester durch Überführen in das Semicarbazon (HARRIES, ADAM, *B.* **49**, 1035). — Wurde nur in Form von Derivaten isoliert. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 135° (Zers.), das p-Nitro-phenylhydrazon bei 173°.

Semicarbazon des Methylesters $C_{11}H_{17}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_6(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Blättchen (aus Methanol). F: 173—174° (HARRIES, ADAM, *B.* **49**, 1035). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Methanol in der Wärme, schwer in der Kälte; schwer löslich in Chloroform, Äther, Aceton, Essigester, Benzol und Ligroin.

3. ***1.2-Dimethyl-cyclohexen-(1)-on-(6)-carbonsäure-(3)*** $C_9H_{12}O_3 = OC{<}{C(CH_3):C(CH_3) \atop CH_2——CH_2}{>}CH\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{11}H_{16}O_3 = O:C_6H_5(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Behandeln des HAGEMANNschen Esters (S. 300) mit Methyljodid und Natriumäthylat (KÖTZ, BLENDERMANN, MÄHNERT, ROSENBUSCH, *A.* **400**, 82). — Kp_{13}: 144—146°. — Bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Palladium erhält man 2.3-Dimethyl-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester. Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen der entstandenen freien Säure unter vermindertem Druck auf 60—70° entsteht 1.2-Dimethyl-cyclohexen-(1)-on-(3).

Oxim des Äthylesters $C_{11}H_{17}O_3N = HO\cdot N:C_6H_5(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. F: 109—110° (KÖTZ, BLENDERMANN, MÄHNERT, ROSENBUSCH, *A.* **400**, 82).

Semicarbazon des Äthylesters $C_{12}H_{19}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_5(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. F: 202° (K., BL., M., R., *A.* **400**, 82). Schwer löslich in Methanol.

4. ***2(oder 3)-Isopropyl-cyclopenten-(1 oder 3)-on-(5)-carbonsäure-(1), Tanacetophoroncarbonsäure*** $C_9H_{12}O_3 = {H_2C——CO \atop H_2C\cdot C[CH(CH_3)_2]}{>}C\cdot CO_2H$ oder $(CH_3)_2CH\cdot C\cdot CH_2 {>} CH\cdot CO_2H$ (mit $HC—CO$)[1].

Methylester $C_{10}H_{14}O_3 = O:C_5H_4[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht aus dem Dimethylester der α-Tanacetogendicarbonsäure (Ergw. Bd. IX, S. 320) bei der Einw. von methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung (WALLACH, *A.* **388**, 52; TOIVONEN, *C.* **1928** II, 38; vgl. THOMSON, *Soc.* **97**, 1507, 1515). — Unbeständig. — $NaC_{10}H_{13}O_3 + H_2O$. Gelbliche Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Natronlauge (W.). Entfärbt Permanganat-Lösung sofort (W.). Die wäßr. Lösung gibt beim Hydrieren in Gegenwart von kolloidalem Palladium Dihydrotanacetophoron-carbonsäure (S. 295) (W.). Beim Kochen mit Wasser erhält man eine geringe Menge β-Tanacetogendicarbonsäure (Ergw. Bd. II, S. 316) (TH.; W., *A.* **388**, 56). Beim Erhitzen der angesäuerten Natrium-Verbindung mit Wasser entsteht Tanacetophoron (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 51) (W.; vgl. TH.). — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung (W.).

5. ***Oxo-carbonsäure*** $C_9H_{12}O_3 = O:C_8H_{11}\cdot CO_2H$ (bicyclisch; zur Konstitution vgl. SERNAGIOTTO, *G.* **48** I, 60; *R. A. L.* [5] **26** II, 242). — *B.* Durch Oxydation von „Carvoncampher" (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 106) oder der bicyclischen Dicarbonsäure $C_{10}H_{14}O_4$ (Ergw. Bd. IX, S. 347) mit alkal. Permanganat-Lösung (S., *G.* **47** I, 155; *R. A. L.* [5] **23** II, 72). — Nadeln + aq (aus Wasser), rhombische Prismen (aus Benzol). Schmilzt wasserhaltig gegen 100°, wasserfrei bei 196°. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 176°.

---

[1]) Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] TOIVONEN, *C.* **1928** II, 38.

Oxim $C_9H_{13}O_3N = HO\cdot N:C_8H_{11}\cdot CO_2H$. Nadeln (aus Wasser). F: 167° (SERNAGIOTTO, *G.* **47** I, 156; *R. A. L.* [5] **23** II, 72).

6. ***Oxo-carbonsäure*** $C_9H_{12}O_3 = O:C_8H_{11}\cdot CO_2H$ ***von unbekannter Konstitution.*** *B.* Bei der Oxydation von Isosantenon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 61) mit alkal. Permanganat-Lösung in der Kälte (RIMINI, *C.* **1913** II, 1392; *G.* **43** II, 528). — Nicht isoliert. Die wäßr. Lösung entwickelt auf Zusatz von Essigsäure und Bleidioxyd Kohlendioxyd.

Semicarbazon $C_{10}H_{15}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_8H_{11}\cdot CO_2H$. F: 196° (RIMINI, *C.* **1913** II, 1392; *G.* **43** II, 528).

3. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{14}O_3$.

1. ***1.1-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5)-essigsäure-(3), [5-Oxo-3.3-dimethyl-cyclohexen-(6)-yl]-essigsäure*** $C_{10}H_{14}O_3 = H_2C<\begin{matrix}CO\text{———}CH\\C(CH_3)_2\cdot CH_2\end{matrix}>C\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{12}H_{18}O_3 = O:C_6H_5(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 635). B.* Beim Erhitzen von 3-Chlor-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) mit Natrium-acetessigester in Alkohol auf 100° (CROSSLEY, GILLING, *Soc.* **97**, 535). — Öl. Kp_{27}: 181°.

2. ***5-Oxo-3.3-dimethyl-cyclohexylidenessigsäure*** $C_{10}H_{14}O_3 = H_2C<\begin{matrix}CO\text{———}CH_2\\C(CH_3)_2\cdot CH_2\end{matrix}>C:CH\cdot CO_2H$.

Amid (?) $C_{10}H_{15}O_2N = O:C_6H_6(CH_3)_2:CH\cdot CO\cdot NH_2$(?). *B.* In geringer Menge beim Kochen von [5-Äthoxy-3.3-dimethyl-cyclohexen-(5)-yliden]-acetonitril (S. 18) mit alkoholischer Kalilauge (CROSSLEY, GILLING, *Soc.* **97**, 532). — Krystalle (aus Chloroform und Petroläther). F: 130°.

3. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5)-carbonsäure-(2)*** bezw. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexadien-(3.5)-ol-(5)-carbonsäure-(2), Isophoroncarbonsäure*** $C_{10}H_{14}O_3 =$

$OC<\begin{matrix}CH{=}C(CH_3)\\CH_2\cdot C(CH_3)_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$ bezw. $HO\cdot C<\begin{matrix}CH{=}C(CH_3)\\CH\cdot C(CH_3)_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{12}H_{18}O_3 = O:C_6H_4(CH_3)_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 635).* Kp_{27}: 165—166,5°; $D_4^{20,4}$: 1,0291; $n_\alpha^{20,4}$: 1,4754; $n_D^{20,4}$: 1,4788 (AUWERS, EISENLOHR, *J. pr.* [2] **82**, 131). Kp_{10}: 142—143°; $D_4^{15,5}$: 1,0332; $n_\alpha^{16,9}$: 1,4771; $n_D^{16,9}$: 1,4805; $n_\beta^{16,9}$: 1,4891; $n_\gamma^{16,9}$: 1,4964 (AU., EI., *J. pr.* [2] **84**, 19).

4. ***6.6-Dimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanon-(2)-carbonsäure-(3), Nopinoncarbonsäure*** $C_{10}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel.

```
        HC—CO—CH·CO₂H
         |\CH₂   |
(CH₃)₂C—CH — CH₂
```

Äthylester $C_{12}H_{18}O_3 = O:C_9H_{13}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei mehrtägigem Erhitzen von Nopinonoxalsäureäthylester (S. 390) (KÖTZ, LEMIEN, *J. pr.* [2] **90**, 317). — Kp: 230°. — Gibt mit Eisenchlorid eine intensive Violettfärbung.

5. ***3.3-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2)-carbonsäure-(1), Camphenonsäure*** $C_{10}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel.

```
H₂C—C(CO₂H)·CO
 |    CH₂     |
H₂C—CH———C(CH₃)₂
```

a) ***Linksdrehende Form, l-Camphenonsäure*** $C_{10}H_{14}O_3 = O:C_9H_{13}\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von linksdrehender Camphencamphersäure mit Essigsäureanhydrid und Destillieren des Reaktionsproduktes unter gewöhnlichem Druck (ASCHAN, *A.* **410**, 255). — Nadelförmige Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 70°, wasserfrei bei 105—106°. Die Krystalle verwittern beim Aufbewahren an der Luft. 100 g Wasser lösen bei 19° 1,112 g wasserfreie Säure. $[\alpha]_D^{20}$: —79,2° (in Alkohol; p = 20).

Amid $C_{10}H_{15}O_2N = O:C_9H_{13}\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man erwärmt l-Camphenonsäure mit Phosphortrichlorid und setzt das entstandene Chlorid mit kaltem 25%igem Ammoniak um (ASCHAN, *A.* **410**, 256). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 152,5—154°. $[\alpha]_D^{20}$: —58,3° (in Alkohol; p = 2,8).

b) ***Rechtsdrehende Form, d-Camphenonsäure*** $C_{10}H_{14}O_3 = O:C_9H_{13}\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von rechtsdrehender Camphencamphersäure mit Essigsäureanhydrid und Destillieren des Reaktionsproduktes unter gewöhnlichem Druck (ASCHAN, *A.* **410**, 252). — Nadeln mit 1 H_2O (aus stark verdünntem Methanol). Schmilzt wasserhaltig bei 70°, wasserfrei bei 105—106°. Die Krystalle verwittern beim Aufbewahren an der Luft. 100 g Wasser

lösen bei 19° 1,117 g wasserfreie Säure. $[\alpha]_D^{20}$: +79,1° (in Alkohol; p = 8). — Liefert beim Schmelzen mit Ätzkali rechtsdrehende Camphencamphersäure (A., *A.* **410**, 254).

Amid $C_{10}H_{15}O_2N = O:C_9H_{13}\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man erwärmt d-Camphenonsäure mit Phosphortrichlorid und setzt das entstandene Chlorid mit kaltem 25%igem Ammoniak um (ASCHAN, *A.* **410**, 254). — Platten (aus 50%igem Alkohol). F: 152,5—154°. Leichter löslich in Alkohol als das Amid der inakt. Form. $[\alpha]_D^{20}$: +56,6° (in Alkohol; p = 1,8).

c) ***Aktive Camphenonsäure von unbekannter Drehungsrichtung*** $C_{10}H_{14}O_3 = O:C_9H_{13}\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation einer aus 2-Chlor-camphan-carbonsäure-(2)-methylester durch Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge gewonnenen Camphencarbonsäure (Ergw. Bd. IX, S. 50) mit Permanganat (HOUBEN, WILLFROTH, *B.* **46**, 2297, 2532; vgl. H., PFANKUCH, *B.* **59**, 959). — Krystalle (aus Petroläther). F: 106°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

Semicarbazon $C_{11}H_{17}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_9H_{13}\cdot CO_2H$. Krystalle. Zersetzt sich bei 203° (HOUBEN, WILLFROTH, *B.* **46**, 2298). Leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwer in siedendem Petroläther, fast unlöslich in anderen Lösungsmitteln.

Anhydrid $C_{20}H_{26}O_5 = [O:C_9H_{13}\cdot CO]_2O$. *B.* Durch Erhitzen der Säure (s. o.) mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 100° (HOUBEN, WILLFROTH, *B.* **46**, 2299). — Blättchen (aus Petroläther oder Ligroin). F: 114°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Alkohol.

d) ***Inakt. Form, dl-Camphenonsäure*** $C_{10}H_{14}O_3 = O:C_9H_{13}\cdot CO_2H$. *B.* Aus gleichen Teilen der rechtsdrehenden und linksdrehenden Säure in warmer wäßriger Lösung (ASCHAN, *A.* **410**, 256). Aus gewöhnlicher Camphencamphersäure (Ergw. Bd. IX, S. 323) durch Destillation unter gewöhnlichem Druck (A., *A.* **383**, 67; vgl. HINTIKKA, *C.* **1919 I**, 840) oder durch Kochen mit Acetanhydrid und Destillieren des Reaktionsproduktes unter gewöhnlichem Druck (A., *A.* **410**, 246). — Blätter (aus Wasser, Essigsäure oder Benzol + Petroläther). F: 134° (A.; H.). Kp: 310—312° (A., *A.* **410**, 246). Sehr wenig löslich in Petroläther, ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, leicht in anderen Lösungsmitteln (A., *A.* **410**, 247). 100 g Wasser lösen bei 19° 0,921 g wasserfreie Säure (A., *A.* **410**, 247). — Ist beständig gegen Permanganat, Chromsäure und Salpetersäure (A., *A.* **410**, 247). Beim Kochen mit Natrium und Alkohol erhält man Camphenolsäure (S. 15) (A., *A.* **410**, 250). dl-Camphenonsäure liefert beim Erhitzen mit starker Kalilauge, beim Kochen mit Natriummethylat-Lösung oder Natriumäthylat-Lösung (H., *C.* **1919** I, 840) oder beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 180—200° (A., *A.* **410**, 248) gewöhnliche Camphencamphersäure. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 142—143° (H.).

Oxim $C_{10}H_{15}O_3N = HO\cdot N:C_9H_{13}\cdot CO_2H$. Benzolhaltige Krystalle (aus Benzol). F: 173° (ASCHAN, *A.* **410**, 247). Verwittert an der Luft. Gibt das Krystallbenzol unterhalb 100° ab. Schwer löslich in Benzol.

Äthylester $C_{12}H_{18}O_3 = O:C_9H_{13}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von dl-Camphenonsäure mit alkoh. Salzsäure (ASCHAN, *A.* **410**, 249).

Amid $C_{10}H_{15}O_2N = O:C_9H_{13}\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man erwärmt dl-Camphenonsäure mit Phosphortrichlorid und setzt das entstandene Säurechlorid mit kaltem 25%igem Ammoniak um (ASCHAN, *A.* **410**, 250). Durch gemeinsames Umkrystallisieren gleicher Mengen der akt. Säureamide (A., *A.* **410**, 256). — Platten oder Blätter (aus Alkohol). F: 184—185°.

6. ***7.7-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2)-carbonsäure-(1), Ketopinsäure*** $C_{10}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 636*). Zur Konstitution vgl. KOMPPA, *B.* **44**, 1537; WEDEKIND, SCHENK, STÜSSER, *B.* **56**, 636; W., *B.* **57**, 665. — *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Camphen mit verd. Salpetersäure (KOMPPA, *B.* **44**, 863; vgl. a. LIPP, *A.* **399**, 248). Bei Einw. von rauchender Salpetersäure auf linksdrehendes ω-Nitro-camphen bei Zimmertemperatur (LIPP, *A.* **399**, 259). Bei der Oxydation von 10.10-Dinitro-camphanol-(2) mit alkal. Permanganat-Lösung (L., *A.* **399**, 257). Durch Oxydation von 2-Oxy-apocamphancarbonsäure (S. 15) mit sodaalkalischer Permanganat-Lösung (BREDT, MAY, *Ch. Z.* **34**, 65). In geringer Menge neben 2-Oxy-apocamphancarbonsäure beim Behandeln von „2-Oxy-apocamphanhydroxamsäure" (S. 15) in salzsaurer Lösung mit überschüssigem Natriumnitrit (L., *A.* **402**, 355). — Nadeln (aus Ligroin). F: 234° (B., M.), 233,5—234,5° (K.), 239—240° (korr.) (L., *A.* **399**, 259). — Ketopinsäure gibt beim Erhitzen mit Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Borsäure ein Keton $C_9H_{14}O$ (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 60); beim Erhitzen mit Phosphorsäure entsteht außerdem ein Produkt vom Kp_{13}: 39° (BAYER & Co., D. R. P. 287796; *C.* **1915** II, 991; *Frdl.* **12**, 557). — Liefert ein bei 146° schmelzendes Phenylhydrazon (K., *B.* **44**, 864) und ein bei 165—166° (korr.) schmelzendes p-Brom-phenylhydrazon (L., *A.* **399**, 260).

```
H2C—C(CO2H)—CO
 |    C(CH3)2   |
H2C—CH————CH2
```

4. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{16}O_3$.

1. ***4 - Methyl - 1 - allyl - cyclohexanon - (2) - carbonsäure - (1)*** $C_{11}H_{16}O_3$ = $CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2—CO}{CH_2\cdot CH_2}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH:CH_2}{CO_2H}$. Optisch-aktive Form.

Äthylester $C_{13}H_{20}O_3 = O:C_6H_7(CH_3)(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von 4-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester mit Natriumäthylat-Lösung und Allyljodid (KÖTZ, NUSSBAUM, TAKENS, *J. pr.* [2] **90**, 363). — Hellgelbes Öl. Kp_3: 128—130°; Kp: 258—260°. — Liefert beim Hydrieren in Gegenwart von kolloidalem Palladium opt.-akt. 4-Methyl-1-propyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester. Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge erhält man opt.-akt. 1-Methyl-4-allyl-cyclohexanon-(3). Beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 150° entsteht β'-Methyl-α-allyl-pimelinsäurediäthylester.

Semicarbazon des Äthylesters $C_{14}H_{23}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_7(CH_3)(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. F: 153—154° (KÖTZ, NUSSBAUM, TAKENS, *J. pr.* [2] **90**, 364).

2. ***2 - Methyl - 3 - isopropyl - cyclohexen - (2) - on - (4) - carbonsäure - (1), o - Menthen - (1) - on - (3) - carbonsäure - (6)*** $C_{11}H_{16}O_3$ = $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C[CH(CH_3)_2]:C(CH_3)}{CH_2——CH_2}>CH\cdot CO_2H$ *(S. 639).* Prismen (aus Benzol). Schmilzt unter CO_2-Abspaltung bei 119—120° (DIECKMANN, *B.* **45**, 2704). Bei 20° löst sich 1 Tl. in ca. 500 Tln. Wasser.

Semicarbazon $C_{12}H_{19}O_3N_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_5(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. F: 160° bis 163° (Zers.) (DIECKMANN, *B.* **45**, 2704).

Äthylester $C_{13}H_{20}O_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_5(:O)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 639).* Kp_{12}: 152—155° (DIECKMANN, *B.* **45**, 2703).

3. ***1 - Methyl - 4 - isopropenyl - cyclohexanon - (6) - carbonsäure - (2), p-Menthen-(8(9))-on-(6)-carbonsäure-(2), Dihydrocarvon-carbonsäure-(6)*** $C_{11}H_{16}O_3 = CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO——CH_2}{CH(CO_2H)\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3):CH_2$.

a) ***Niedrigschmelzende Dihydrocarvon - carbonsäure - (6),*** „α-Dihydrocarvon-carbonsäure" $C_{11}H_{16}O_3 = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_7(:O)\cdot CO_2H$ *(S. 640). B.* Neben der hochschmelzenden Form bei längerem Erhitzen des bei 218° schmelzenden Amids (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (LAPWORTH, STEELE, *Soc.* **99**, 1882). Neben der hochschmelzenden Form bei der Einw. von rauchender Salzsäure auf linksdrehendes 6-Cyan-dihydrocarvon (s. u.) (L., ST., *Soc.* **99**, 1881). — Krystalle (aus Wasser). F: 97°.

b) ***Hochschmelzende Dihydrocarvon - carbonsäure - (6),*** „β-Dihydrocarvoncarbonsäure" $C_{11}H_{16}O_3 = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_7(:O)\cdot CO_2H$ *(S. 641). B.* Bei kurzem Erhitzen des Amids vom Schmelzpunkt 218° (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (LAPWORTH, STEELE, *Soc.* **99**, 1882). Beim Erhitzen des Amids (?) vom Schmelzpunkt 130° (s. u.) oder von Cyancaron (S. 306) mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (CLARKE, L., *Soc.* **97**, 16). Neben der niedrigschmelzenden Form bei der Einw. von rauchender Salzsäure auf linksdrehendes 6-Cyan-dihydrocarvon (L., ST., *Soc.* **99**, 1881).

c) ***Derivate der Dihydrocarvon - carbonsäure - (6)*** $C_{11}H_{16}O_3 = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_7(:O)\cdot CO_2H$, ***deren sterische Zugehörigkeit ungewiß ist.***

Dihydrocarvon-carbonsäure-(6)-amid (?) vom Schmelzpunkt 130° $C_{11}H_{17}O_2N = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_7(:O)\cdot CO\cdot NH_2$ (?). *B.* Bei mehrstündigem Aufbewahren von Cyancaron (S. 306) mit rauchender Salzsäure (CLARKE, LAPWORTH, *Soc.* **97**, 17). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 130°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Essigester, leicht in heißem Wasser und Benzol, schwer in Petroläther und kaltem Wasser. $[\alpha]_D^{9,5}$: +71,2° (in Alkohol; c = 0,93). — Entfärbt in der Kälte Permanganat-Lösung und eine Lösung von Brom in Eisessig + Natriumacetat. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad entsteht β-Dihydrocarvoncarbonsäure.

Dihydrocarvon-carbonsäure-(6)-amid vom Schmelzpunkt 218° $C_{11}H_{17}O_2N = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_7(:O)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Aufbewahren von linksdrehendem 6-Cyan-dihydrocarvon (s. u.) mit konz. Bromwasserstoffsäure (LAPWORTH, STEELE, *Soc.* **99**, 1881). — Nadeln (aus Essigester). F: 218°. — Gibt bei kurzem Erhitzen mit alkoh. Kalilauge β-Dihydrocarvoncarbonsäure, bei längerem Erhitzen ein Gemisch von α- und β-Dihydrocarvoncarbonsäure.

Linksdrehendes 6-Cyan-dihydrocarvon, linksdrehendes p-Menthen-(8(9))-on-(6)-carbonsäure-(2)-nitril $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_7(:O)\cdot CN$. *B.* Man fügt

eine siedende Lösung von 60 g d-Carvon in 30 ccm³ Essigester zu einer siedenden Mischung von 30 g Kaliumcyanid, 80 cm³ Wasser und 80 cm³ Alkohol und kocht, bis sich alles gelöst hat (LAPWORTH, STEELE, *Soc.* **99**, 1878). — Nadeln (aus Alkohol). F: 84°. Destilliert unter gewöhnlichem Druck unter geringer Zersetzung. $[\alpha]_D$: —42,1° (in Alkohol; c = 1,4); nach Zufügen einer Spur Natriumäthylat erniedrigt sich die Drehung auf $[\alpha]_D$: —39,0° (Bildung einer stereoisomeren Verbindung?). — Entfärbt Lösungen von Brom und Permanganat. Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure α- und β-Dihydrocarvoncarbonsäure. Gibt beim Aufbewahren mit konz. Bromwasserstoffsäure Dihydrocarvon-carbonsäure-(6)-amid vom Schmelzpunkt 218°. Beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge und Ferrohydroxyd entsteht d-Carvon. Bei Einw. von Natriumäthylat und Amylnitrit in Alkohol bei 0° erhält man die Verbindung $\frac{CH_3}{CH_2}>C\cdot HC<\frac{CH_2\text{———————}C\cdot C(CH_3)}{CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot \overset{||}{C}\text{———}O}>N$ (Syst. No. 4547). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 113—116° (Zers.).

Oxim des linksdrehenden 6-Cyan-dihydrocarvons, 6-Cyan-dihydrocarvoxim $C_{11}H_{16}ON_2 = (CH_3)[CH_2{:}C(CH_3)]C_6H_7({:}N\cdot OH)\cdot CN$. Nadeln (aus Alkohol). F: 182° (LAPWORTH, STEELE, *Soc.* **99**, 1880).

4. ***1.1 - Pentamethylen - cyclopentanon - (4) - carbonsäure - (2), [Cyclopentanon - (4) - carbonsäure - (2)] - cyclohexan - spiran - (1.1')*** $C_{11}H_{16}O_3 = H_2C<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C<\frac{CH(CO_2H)\cdot CH_2}{CH_2\text{———}CO}$. *B.* Bei der Reduktion des Natriumsalzes der 5.5-Pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1) mit Natriumamalgam in wäßr. Lösung bei 14° (INGOLD, THORPE, *Soc.* **115**, 372). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 136—138°. Schwer löslich in Wasser und Petroläther, sehr leicht löslich in anderen Lösungsmitteln. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.1). Liefert bei weiterer Reduktion mit Natriumamalgam 1.1 - Pentamethylen - cyclopentanol - (4)-carbonsäure-(2).

Semicarbazon $C_{12}H_{19}O_3N_3 = C_5H_{10}{:}C_5H_5({:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Alkohol). F: 210° (Zers.) (INGOLD, THORPE, *Soc.* **115**, 373).

5. ***4.7.7 - Trimethyl - bicyclo - [0.1.4] - heptanon - (5) - carbonsäure - (3), Caroncarbonsäure*** $C_{11}H_{16}O_3 = CH_3\cdot HC<\frac{CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH}{CO\text{—————}CH}>C(CH_3)_2$.

Nitril, Cyancaron $C_{11}H_{15}ON = CH_3\cdot HC<\frac{CH(CN)\cdot CH_2\cdot CH}{CO\text{—————}CH}>C(CH_3)_2$. *B.* Aus 6-Cyan-dihydrocarvon-hydrobromid (S. 299) bei der Einw. von methylalkoholischer Kalilauge (CLARKE, LAPWORTH, *Soc.* **97**, 13). — Krystalle (aus Alkohol). F: 54—55°. Siedet unter teilweiser Zersetzung oberhalb 300°. Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther, Aceton und Benzol, löslich in Petroläther, fast unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D^{18}$: +298° (in Alkohol; c = 0,8). — Ist beständig gegen eine Lösung von Brom in Eisessig + Natriumacetat oder gegen Permanganat in siedendem Aceton. Beim Erhitzen mit wäßr. Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad entsteht cis-Caronsäure (Ergw. Bd. IX, S. 316). Verhalten gegen Permanganat in Gegenwart von überschüssiger Schwefelsäure: CL., L., *Soc.* **97**, 18. Cyancaron liefert bei der Einw. von rauchender Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur 6-Cyan-dihydrocarvon-hydrochlorid (S. 299) und Dihydrocarvon-carbonsäure-(6)-amid (?) vom Schmelzpunkt 130° (S. 305); beim Erhitzen mit konz. Salzsäure entsteht hochschmelzende Dihydrocarvon-carbonsäure-(6). Beim Auflösen in gesättigter Bromwasserstoff-Eisessig-Lösung erhält man 6-Cyan-dihydrocarvon-hydrobromid (S. 299). Cyancaron liefert beim Destillieren mit Kalilauge und Ferrochlorid Eucarvon und eine Verbindung $C_{11}H_{17}O_2N$ (s. u.).

Verbindung $C_{11}H_{17}O_2N$. *B.* Neben Eucarvon beim Destillieren von Cyancaron mit Kalilauge und Ferrochlorid (CLARKE, LAPWORTH, *Soc.* **97**, 15). — Tafeln oder Würfel (aus Wasser). F: 210—212°. — Ist beständig gegen kalte Permanganat-Lösung und gegen siedende wäßrige oder alkoholische Kalilauge.

Semicarbazon des Cyancarons $C_{12}H_{18}ON_4 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C_7H_6(CH_3)_3\cdot CN$. Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt unscharf; zersetzt sich bei 218—221° (CLARKE, LAPWORTH, *Soc.* **97**, 14).

6. ***1.7.7 - Trimethyl - bicyclo - [1.2.2] - heptanon - (3) - carbonsäure-(2), Camphanon - (3) - carbonsäure - (2), l-Epicampher-carbonsäure-(2)*** $C_{11}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus l-Epicampher durch Umsetzen mit Natriumamid und Kohlendioxyd in Benzol und Behandeln des Reaktions-

$$\begin{array}{l} H_2C\text{—}C(CH_3)\cdot CH\cdot CO_2H \\ \quad |\qquad C(CH_3)_2 \qquad | \\ H_2C\text{—}CH\text{———}CO \end{array}$$

produktes mit Wasser oder (neben Epiborneol und Epicampherpinakon) durch Umsetzen mit Natrium und Kohlendioxyd in Äther und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser (BREDT, PERKIN, *Soc.* **103**, 2213; *J. pr.* [2] **89**, 244). Reinigung durch Auflösen in Sodalösung und fraktioniertes Fällen mit Salzsäure. — Nadeln (aus Benzol + Benzin). Schmilzt bei ca. 120—122° unter Abspaltung von Kohlendioxyd. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Benzin, schwer in kaltem Wasser. $[\alpha]_D$: —18,5° (in Essigester; c = 3,9). — Beim Erhitzen entsteht l-Epicampher. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erhält man d-Camphersäure. l-Epicampher-carbonsäure-(2) gibt bei der elektrolytischen Reduktion in verd. Kaliumcarbonat-Lösung an einer Quecksilberkathode 4 stereoisomere l-Epiborneol-carbonsäuren-(2) (S. 17). Liefert beim Erhitzen mit Brom und Eisessig im geschlossenen Rohr auf 100° 2-Brom-l-epicampher-carbonsäure-(2) (s. u.).

2-Brom-l-epicampher-carbonsäure-(2) $C_{11}H_{15}O_3Br = C_8H_{14}<\begin{matrix}CBr\cdot CO_2H\\ CO\end{matrix}$. *B.* Man erhitzt l-Epicampher-carbonsäure-(2) mit Brom und Eisessig im geschlossenen Rohr auf 100° (BREDT, PERKIN, *Soc.* **103**, 2215; *J. pr.* [2] **89**, 246). — Mikroskopische Krystalle (aus Sodalösung durch Salzsäure gefällt). Schmilzt bei schnellem Erhitzen unter CO_2-Abspaltung bei ca. 145°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — Spaltet sich bei langsamem Erhitzen schon unterhalb des Schmelzpunkts allmählich in Kohlendioxyd und 2-Brom-l-epicampher.

7. ***1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2)-carbonsäure-(3), Camphanon-(2)-carbonsäure-(3), Campher-carbonsäure-(3), Camphocarbonsäure*** $C_{11}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{matrix}H_2C-C(CH_3)\cdot CO\\ |\quad C(CH_3)_2\quad |\\ H_2C-CH-\!\!-CH\cdot CO_2H\end{matrix}$$

a) ***Rechtsdrehende Form, d-Camphocarbonsäure*** $C_{11}H_{16}O_3 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ CH\cdot CO_2H\end{matrix}$ *(S. 642)*. F: 124—125° (RIMBACH, HORSTERS, *Ph. Ch.* **88**, 272), 127—128° (FAJANS, *Ph. Ch.* **73**, 32; CREIGHTON, *Ph. Ch.* **81**, 544). 25 cm³ m-Xylol lösen bei 20,1° 0,46 g Camphocarbonsäure (BREDIG, *Z. El. Ch.* **24**, 294). Einfluß organischer Basen auf die Löslichkeit in m-Xylol: BR. Kryoskopisches Verhalten in Benzol und Acetophenon in Gegenwart von Piperidin: BR. $[\alpha]_D^{18}$: +61,9° (in Alkohol; c = 10) (F.); $[\alpha]_D^{25}$: +61° (in Alkohol; c = 15) (CR.); $[\alpha]_D$ zwischen 22° (+42,1°) und 57° (+46,2°) (in Xylol; c = 1,2): BR., *Z. El. Ch.* **24**, 293. Einfluß organischer Basen auf das optische Drehungsvermögen in Xylol: BR. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Lösung, auch in Gegenwart von Natriumäthylat: LOWRY, DESCH, SOUTHGATE, *Soc.* **97**, 902. Elektrische Leitfähigkeit der Säure und ihrer Salze mit organischen Basen in Acetophenon: CR., *Ph. Ch.* **81**, 566. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25° (in Wasser): $1,75\times10^{-4}$ (CR., *Ph. Ch.* **81**, 545). — Geschwindigkeit der Zersetzung in verschiedenen Lösungsmitteln ohne und mit Zusatz von organischen Basen bei 70—90°: F., *Ph. Ch.* **73**, 35; BR., *Z. El. Ch.* **24**, 286; vgl. CR., *Ph. Ch.* **81**, 547.

Camphocarbonsäuremethylester $C_{12}H_{18}O_3 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ CH\cdot CO_2\cdot CH_3\end{matrix}$ *(S. 644)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Lösung, auch in Gegenwart von Natriumäthylat: LOWRY, DESCH, SOUTHGATE: *Soc.* **97**, 902.

Camphocarbonsäureäthylester $C_{13}H_{20}O_3 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}$ *(S. 644)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Lösung, auch in Gegenwart von Natriumäthylat: LOWRY, DESCH, SOUTHGATE, *Soc.* **97**, 902.

Camphocarbonsäureisoamylester $C_{16}H_{26}O_3 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ CH\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}\end{matrix}$ *(S. 645)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Lösung, auch in Gegenwart von Natriumäthylat: LOWRY, DESCH, SOUTHGATE, *Soc.* **97**, 902.

Camphocarbonsäureamid $C_{11}H_{17}O_2N = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ CH\cdot CO\cdot NH_2\end{matrix}$ *(S. 645)*. *B.* Man schüttelt Camphocarbonsäuremethylester während mehrerer Stunden im geschlossenen Rohr mit konz. Ammoniak und erhitzt dann 7 Stdn. lang auf 100° (GLOVER, LOWRY, *Soc.* **101**, 1904). — Rhombisch bisphenoidische Krystalle (aus Essigester, Benzin oder Benzol). Ist anscheinend dimorph (GL., L.; vgl. L., GL., *Soc.* **103**, 914). Schmilzt je nach der Art des Erhitzens und des Krystallisationsmittels zwischen 112° und 120°; die wiedererstarrte Substanz schmilzt bei erneutem Erhitzen im auf 60° vorgewärmten Bad scharf bei 96—97°

(GL., L.). Löslich in heißem Wasser und in den üblichen organischen Lösungsmitteln (GL., L.). Löslichkeit in n-Heptan: L., GL., *Soc.* **103**, 921. Zeigt Mutarotation (GL., L., *Soc.* **101**, 906; L., GL., *Soc.* **103**, 915); bei c = 5 zeigte ein aus Essigester krystallisiertes Präparat $[\alpha]_{546}$: —0,2°, Endwert +100,8° in Alkohol; $[\alpha]_{546}$: +1,5°, Endwert +74,4° in Benzol; ein aus Benzol krystallisiertes Präparat zeigte $[\alpha]_{546}$: +2,3°, Endwert +100,6° in Alkohol (L., GL., *Soc.* **103**, 917; vgl. GL., L.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Lösung, auch in Gegenwart von Natriumäthylat: LOWRY, DESCH, SOUTHGATE, *Soc.* **97**, 902. — Gibt mit Brom in Eisessig 3-Brom-campher-carbonsäure-(3)-amid (GL., L., *Soc.* **101**, 1906). Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid ein Acetylderivat [Nadeln (aus Alkohol, Eisessig oder Essigester); F: 124°; $[\alpha]_{546}$: —0,5° (in Benzol; c = 2)] (GL., L., *Soc.* **101**, 1907). — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung, die beim Aufbewahren oder Erwärmen der Lösung in Grün übergeht (GL., L., *Soc.* **101**, 1905).

3-Chlor-campher-carbonsäure-(3)-isoamylester $C_{16}H_{25}O_3Cl = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ |\\ CCl\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}\end{smallmatrix}$ (*S. 647*). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Lösung, auch in Gegenwart von Natriumäthylat: LOWRY, DESCH, SOUTHGATE, *Soc.* **97**, 902.

Rechtsdrehende 3-Brom-campher-carbonsäure-(3) $C_{11}H_{15}O_3Br = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ |\\ CBr\cdot CO_2H\end{smallmatrix}$ (*S. 647*). $[\alpha]_D^{20}$: +78° (in Alkohol; c = 4—7) (CREIGHTON, *Ph. Ch.* **81**, 546). Elektrisches Leitvermögen in Acetophenon bei 16—17°: CR., *Ph. Ch.* **81**, 566. — Geschwindigkeit der Zersetzung in Benzoesäureäthylester und Acetophenon ohne und mit Zusatz von organischen Basen bei 40—80°: CR., *Ph. Ch.* **81**, 547, 550.

Rechtsdrehendes 3-Brom-campher-carbonsäure-(3)-amid $C_{11}H_{16}O_2NBr = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ |\\ CBr\cdot CO\cdot NH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Aus Camphocarbonsäureamid und Brom in Eisessig (GLOVER, LOWRY, *Soc.* **101**, 1906). — Körner (aus Petroläther), Nadeln (aus Alkohol). F: 114°. $[\alpha]_D$: +38,4° (in Alkohol; c = 5). Optische Drehung für andere Wellenlängen: GL., L. Ultraviolettes Absorptionsspektrum: LOWRY, DESCH, SOUTHGATE, *Soc.* **97**, 902.

Rechtsdrehende Campher-dithiocarbonsäure-(3) $C_{11}H_{16}OS_2 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ |\\ CH\cdot CS_2H\end{smallmatrix}$. *B.* Das Natriumsalz entsteht durch Einw. von Schwefelkohlenstoff auf Natriumcampher in Toluol (TSCHUGAJEW, PIGULEWSKI, *C. r.* **153**, 388). — Gelbes Öl. — Ist bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich beständig. Gibt beim Erhitzen Campher und Schwefelkohlenstoff.

Methylester $C_{12}H_{18}OS_2 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ |\\ CH\cdot CS_2\cdot CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Man behandelt Natriumcampher mit Schwefelkohlenstoff und Dimethylsulfat in Toluol (TSCHUGAJEW, PIGULEWSKI, *C. r.* **153**, 388). — Gelbes Öl. Siedet unter gewöhnlichem Druck fast unzersetzt gegen 300°; Kp_8: 179°. D_4^{20}: 1,1204. $[\alpha]_D$: +424,58°. Optische Drehung für andere Wellenlängen: TSCH., P. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge Camphocarbonsäure.

b) ***Linksdrehende Form, l-Camphocarbonsäure*** $C_{11}H_{16}O_3 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ |\\ CH\cdot CO_2H\end{smallmatrix}$ (*S. 648*). *B.* {Aus l-Campher, analog .... d-Camphocarbonsäure (BREDIG, BALCOM, *B.* **41**, 741}; FURNESS, PERKIN, *Soc.* **105**, 2025). — Krystalle (aus Wasser oder Benzol + Petroläther). F: 125—127° (FU., P.), 127—128° (CREIGHTON, *Ph. Ch.* **81**, 544). $[\alpha]_D$: —57,4° (in Essigester; c = 4,3) (FU., P.); $[\alpha]_D^{15}$: —61,9° (in Alkohol; c = 10) (FAJANS, *Ph. Ch.* **73**, 32); $[\alpha]_D^{20}$: —61,1° (in Alkohol; c = 4,3) (CR.). Leitvermögen der Säure und ihrer Salze mit organischen Basen in Acetophenon: CR., *Ph. Ch.* **81**, 567. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25° (in Wasser): $1,75\times10^{-4}$ (CR., *Ph. Ch.* **81**, 545). — Geschwindigkeit der Zersetzung in verschiedenen Lösungsmitteln mit und ohne Zusatz von Alkaloiden bei 70—90°: FAJANS, *Ph. Ch.* **73**, 35; CREIGHTON, *Ph. Ch.* **81**, 547. Durch elektrolytische Reduktion, Behandlung des entstandenen Gemisches von Borneol-carbonsäuren-(3) mit Acetylchlorid und nachfolgende Destillation erhält man l-Bornylen-carbonsäure-(3) (FU., P.).

Linksdrehende 3-Brom-campher-carbonsäure-(3) $C_{11}H_{15}O_3Br = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ |\\ CBr\cdot CO_2H\end{smallmatrix}$. *B.* Beim Behandeln von l-Camphocarbonsäure mit Brom in Eisessig bei Zimmertemperatur (CREIGHTON, *Ph. Ch.* **81**, 545). — Nicht rein erhalten. Monokline Krystalle (aus Äther + Alkohol). F: 111°. $[\alpha]_D^{20}$: —77,8° (in Alkohol; c = 4—7). — Elektrische Leitfähigkeit in Acetophenon bei 16—17°: CR., *Ph. Ch.* **81**, 566. — Geschwindigkeit der Zersetzung der Lösungen in Benzoesäureäthylester und Acetophenon ohne und mit Zusatz von organischen Basen bei 40—80°: CR., *Ph. Ch.* **81**, 547; vgl. a. FAJANS, *Ph. Ch.* **73**, 54.

c) *Inakt. Form, dl-Camphocarbonsäure* $C_{11}H_{16}O_3 = C_8H_{14}<{CO \atop CH\cdot CO_2H}$. *B.* Aus synthetischem Campher durch Umsetzen mit Natriumamid und Kohlendioxyd in Benzol und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser (FAJANS, *Ph. Ch.* **73**, 32). Aus gleichen Mengen der aktiven Formen (F., *Ph. Ch.* **73**, 52 Anm. 3). — F: 136—137° (F.; CREIGHTON, *Ph. Ch.* **81**, 544). — Geschwindigkeit der Zersetzung beim Erhitzen in Acetophenon auf 90° und optische Aktivierung auf Grund der verschiedenen Zersetzungsgeschwindigkeit der Chinin- und Chinidinsalze der optischen Komponenten in Acetophenon bei 75°: F., *Ph. Ch.* **73**, 52, 57.

Inakt. 3-Brom-campher-carbonsäure-(3) $C_{11}H_{15}O_3Br = C_8H_{14}<{CO \atop CBr\cdot CO_2H}$. *B.* Beim Behandeln von dl-Camphocarbonsäure mit Brom in Eisessig bei Zimmertemperatur (CREIGHTON, *Ph. Ch.* **81**, 545). — Nicht rein erhalten. — Geschwindigkeit der Zersetzung der Lösungen in Acetophenon und Benzoesäureäthylester ohne und mit Zusatz von Alkaloiden und optische Aktivierung auf Grund der verschiedenen Zersetzungsgeschwindigkeit der Alkaloidsalze der Komponenten: CR., *Ph. Ch.* **81**, 549, 561; vgl. FAJANS, *Ph. Ch.* **73**, 54.

5. Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{18}O_3$.

1. *ε-Oxo-ε-[cyclohexen-(1)-yl]-n-capronsäure, δ-[Δ¹-Tetrahydrobenzoyl]-n-valeriansäure* $C_{12}H_{18}O_3 = H_2C<{CH_2\cdot CH \atop CH_2\cdot CH_2}>C\cdot CO\cdot CH_2\cdot[CH_2]_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben 1.2.1′(oder 1.2.2′)-Trioxy-dicyclohexyl und Adipinsäure bei der Oxydation von 1-[Cyclohexen-(1)-yl]-cyclohexanol-(2) bezw. 1-Cyclohexyliden-cyclohexanol-(2) mit Permanganat bei 0° (WALLACH, *A.* **381**, 99). Durch Oxydation von 2-Amino-1-[cyclohexen-(1)-yl]-cyclohexan oder 2-Amino-1-cyclohexyliden-cyclohexan mit Permanganat (W.). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 74—75°. Kp_{14}: 205—215°. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen. Ziemlich schwer löslich in Äther und Eisessig, sehr schwer in Wasser. — Gibt beim Hydrieren in Gegenwart von kolloidalem Palladium δ-Hexahydrobenzoyl-n-valeriansäure (W., *A.* **381**, 105). Mit Chlorwasserstoff in Eisessig entsteht δ-[1(oder 2)-Chlor-hexahydrobenzoyl]-n-valeriansäure (W., *A.* **381**, 100). — $AgC_{12}H_{17}O_3$. Unlöslich in Wasser.

Semicarbazon $C_{13}H_{21}O_3N_3 = C_6H_9\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot[CH_2]_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Methanol). Schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 190° und 200° (W., *A.* **381**, 100).

2. *1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2)-essigsäure-(3), [d-Campheryl-(3)]-essigsäure* $C_{12}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel[1]). *B.* Aus dem Natriumsalz der [d-Campheryliden-(3)]-essigsäure durch Reduktion mit Natriumamalgam oder besser durch Hydrierung in Gegenwart von Nickel (RUPE, WERDER, TAKAGI, *Helv.* **1**, 325). — Prismen (aus Benzin). F: 83—84°. Kp_{12}: 191,5—192,5°. $[\alpha]_D^{20}$: +38,0° (in Benzol; p = 10); Rotationsdispersion in Benzol-Lösung: R., W., T., *Helv.* **1**, 317.

$$\begin{array}{lll} H_2C- & C(CH_3)\cdot & CO \\ | & C(CH_3)_2 & | \\ H_2C- & CH\text{———} & CH\cdot CH_2\cdot CO_2H \end{array}$$

Äthylester $C_{14}H_{22}O_3 = C_8H_{14}<{CO \atop CH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5}$. *B.* Beim Kochen der Säure (s. o.) mit alkoh. Schwefelsäure (RUPE, WERDER, TAKAGI, *Helv.* **1**, 326). — Kp_{10}: 154—155°. D_4^{20}: 1,0389. $[\alpha]_D^{20}$: +67,5° (unverd.), +37,2° (in Benzol; p = 10); Rotationsdispersion der unverd. Substanz und der Lösung in Benzol: R., W., T., *Helv.* **1**, 317. — Liefert mit Acetophenon in Äther in Gegenwart von alkoholfreiem Natriumäthylat eine geringe Menge α-[d-Campheryl-(3)]-α′-benzoyl-aceton (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 477) (R., W., T., *Helv.* **1**, 339).

Essigsäure-{[d-campheryl-(3)]-essigsäure}-anhydrid $C_{14}H_{20}O_4 = C_8H_{14}<{CO \atop CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CH_3}$. Molekulargewichtsbestimmung in Benzol: RUPE, WERDER, TAKAGI, *Helv.* **1**, 327. — *B.* Man sättigt eine Lösung von [d-Campheryliden-(3)]-essigsäurechlorid in Benzol + Eisessig mit Chlorwasserstoff und fügt dann langsam Zinkstaub hinzu (R., W., T., *Helv.* **1**, 326). — Nadeln oder Tafeln (aus Benzin). F: 118—120°. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge [d-Campheryl-(3)]-essigsäure.

---

[1]) Die im *Hptw.* *(S. 650)* als Campheryl-(3)-essigsäure beschriebene Verbindung wurde nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] von HALLER, PALFRAY (*C. r.* **176**, 1195) als Campher-carbonsäuremethylester-(3)-essigsäure-(3) erkannt.

[d-Campheryl-(3)]-essigsäurechlorid $C_{12}H_{17}O_2Cl = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ |\\ CH\cdot CH_2\cdot COCl\end{smallmatrix}$. *B.* Beim Behandeln der Säure (s. S. 309) mit Thionylchlorid erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 40° (RUPE, WERDER, TAKAGI, *Helv.* 1, 335). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{12}: 152—154°. — Durch Behandeln mit Natrium-malonester in Äther oder siedendem Benzol und Verseifen des Reaktionsproduktes mit Eisessig und 30%iger Schwefelsäure erhält man eine geringe Menge Campheryl-(3)-aceton.

[3-Brom-d-campheryl-(3)]-essigsäure $C_{12}H_{17}O_3Br = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ |\\ CBr\cdot CH_2\cdot CO_2H\end{smallmatrix}$. *B.* Aus [d-Campheryliden-(3)]-essigsäure und Bromwasserstoff-Eisessig bei Zimmertemperatur (RUPE, WERDER, TAKAGI, *Helv.* 1, 323). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 153—154° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser und kaltem Benzin. — Liefert beim Erhitzen mit Eisessig-Bromwasserstoff und wenig Wasser im Rohr auf 100° Campheryliden-(3)-essigsäure.

3. ***1.3.7.7 - Tetramethyl - bicyclo - [1.2.2] - heptanon - (2) - carbonsäure - (3), 3 - Methyl - camphercarbonsäure - (3), Methylcamphocarbonsäure*** $C_{12}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{array}{l} H_2C\text{—}C(CH_3)\cdot CO \\ \quad | \quad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C\text{—}CH\text{——}C(CH_3)\cdot CO_2H \end{array}$$

Methylester $C_{13}H_{20}O_3 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ |\\ C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3\end{smallmatrix}$ *(S. 650).* Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Lösung, auch in Gegenwart von Natriumäthylat: LOWRY, DESCH, SOUTHGATE, *Soc.* **97**, 901.

6. **1.7.7-Trimethyl-3-äthyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2)-carbonsäure-(3), 3-Äthyl-campher-carbonsäure-(3), Äthylcamphocarbonsäure** $C_{13}H_{20}O_3$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{array}{l} H_2C\text{—}C(CH_3)\cdot CO \\ \quad | \quad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C\text{—}CH\text{——}C(C_2H_5)\cdot CO_2H \end{array}$$

Äthylester $C_{15}H_{24}O_3 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ |\\ C(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{smallmatrix}$ *(S. 651).* Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Lösung, auch in Gegenwart von Natriumäthylat: LOWRY, DESCH, SOUTHGATE, *Soc.* **97**, 902.

7. Oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{24}O_3$.

1. ***δ - Oxo - α.δ - dicyclopentyl - n - valeriansäure (?)*** $C_{15}H_{24}O_3$ = $\begin{smallmatrix}H_2C\cdot CH_2\\ H_2C\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}$ (?). *B.* Eine Säure dieser Zusammensetzung scheint bei der Oxydation von 1.3-Dicyclopentyl-cyclopentanon-(2) mit Chromsäure zu entstehen (WALLACH, *A.* **389**, 183). — Gibt ein bei 195—196° schmelzendes Semicarbazon.

2. ***Copaenketosäure*** $C_{15}H_{24}O_3 = O{:}C_{14}H_{23}\cdot CO_2H$. *B.* Aus Copaen durch Oxydation mit Permanganat in Aceton oder durch Behandeln mit Ozon in Eisessig und Zersetzen des entstandenen Ozonids mit Wasserdampf (SEMMLER, STENZEL, *B.* **47**, 2558). — Zähflüssig. Kp_{16}: 210—222°. — Gibt bei der Oxydation mit Natriumhypobromit-Lösung „Copaendicarbonsäure" (Ergw. Bd. IX, S. 348). Liefert ein bei 221° schmelzendes Semicarbazon.

Methylester $C_{16}H_{26}O_3 = O{:}C_{14}H_{23}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Copaenketosäure und Methyljodid (SEMMLER, STENZEL, *B.* **47**, 2559). — Kp_{16}: 182—185°. D^{20}: 1,0313. n_D: 1,4818. $[\alpha]_D$: +27°. — Liefert ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 193,5—194°.

3. ***Cedrenketosäure*** $C_{15}H_{24}O_3 = O{:}C_{14}H_{23}\cdot CO_2H$ *(S. 652).* *B.* Durch Oxydation von Cedren mit Ozon, neben anderen Produkten (SEMMLER, RISSE, *B.* **45**, 358; vgl. S., SPORNITZ, *B.* **45**, 1555). — Gelbliche zähe Flüssigkeit. Kp_{10}: 205—215° (S., R.); Kp_{11}: 210—220° (S., SP.). — Liefert bei der Oxydation mit 27%iger Salpetersäure oder mit Natriumhypobromit-Lösung „Cedrendicarbonsäure" (Ergw. Bd. IX, S. 348) (S., R.; S., SP.).

Semicarbazon $C_{16}H_{27}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C_{14}H_{23}\cdot CO_2H$ *(S. 652).* Krystalle (aus Methanol). F: 193,5° (SEMMLER, SPORNITZ, *B.* **45**, 1555).

Methylester $C_{16}H_{26}O_3 = O{:}C_{14}H_{23}\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 652).* *B.* Aus der Säure und methylalkoholischer Salzsäure (SEMMLER, RISSE, *B.* **45**, 358). — Kp_{11}: 166—168°; D^{19}: 1,0501; n_D: 1,485; α_D: —35° (S., SPORNITZ, *B.* **45**, 1555).

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_3$.

1. 5.5-Pentamethylen-bicyclo-[0.1.2.]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1) bezw. 1.1-Pentamethylen-cyclopenten-(2)-on-(4)-carbonsäure-(2), „Cyclohexan-spiro-dicyclopentanon-carbonsäure“ $C_{11}H_{14}O_3$ = $H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}C(CO_2H)\cdot CH_2\\CH——CO\end{matrix}$ bezw. $H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}C(CO_2H):CH\\CH_2——CO\end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. INGOLD, SEELEY, THORPE, *Soc.* **123**, 857. — *B.* Durch kurzes Erhitzen der 5.5-Pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2) oder des Monoäthylesters oder des Diäthylesters der 5.5-Pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4) mit Wasser auf 200° (INGOLD, THORPE, *Soc.* **115**, 363). In geringer Menge durch Erhitzen von 5.5-Pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2) über den Schmelzpunkt (I., TH.). Aus dem Monoäthylester der 5.5-Pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.4) durch Kochen mit 20%iger Salzsäure (I., TH.). Durch kurzes Erhitzen von 5.5-Pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester mit sehr verd. Salzsäure auf 200° oder durch 12-stdg. Kochen des Triäthylesters oder seiner Natriumverbindung, des Diäthylesters oder seiner Kaliumverbindung oder des Monoäthylesters mit 20%iger Salzsäure (I., TH.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 236°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln und in Wasser. — Entfärbt alkalische Permanganat-Lösung in der Kälte. Das Natriumsalz liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in wäßr. Lösung bei 14° 1.1-Pentamethylen-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(2); Geschwindigkeit der Reduktion durch Natriumamalgam: I., TH., *Soc.* **115**, 372, 374. Ist beständig gegen siedende wäßrige oder alkoholische Kalilauge oder siedende Salzsäure.

Semicarbazon $C_{12}H_{17}O_3N_3 = C_5H_{10}:C_5H_3(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch kurzes Kochen der Säure mit Semicarbazidacetat in wäßr. Lösung (INGOLD, THORPE, *Soc.* **115**, 364). — Krystalle (aus Alkohol). F: 259° (Zers.).

2. 1.7.7-Trimethyl-3-carboxymethylen-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Carboxymethylen-d-campher, [d-Campheryliden-(3)]-essigsäure $C_{12}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 653*). *B.* Man erhitzt 50 g frisch bereitetes Campheryl-(3)-glykolsäurenitril (Syst. No. 1398) mit 125 cm³ Eisessig und 125 cm³ rauchender Salzsäure 2½—3 Stdn. lang am Rückflußkühler (RUPE, WERDER, TAKAGI, *Helv.* **1**, 321). — Citronengelbe Prismen (aus Benzin). F: 99,5—101°. $Kp_{11,5}$: 185° bis 187°. $[\alpha]_D^{20}$: +182,3° (in Benzol; p = 10); Rotationsdispersion in Benzol-Lösung: R., W., T., *Helv.* **1**, 317. — Das Natriumsalz liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam oder besser beim Hydrieren in Gegenwart von Nickel [d-Campheryl-(3)]-essigsäure (S. 309). Bei der Einw. von 1 Mol Brom in Chloroform im Sonnenlicht erhält man eine aus Benzin in Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 73—75°. — $Mg(C_{12}H_{15}O_3)_2$. Krystalle (aus Wasser). Löslich in Alkohol und Benzin.

$H_2C—C(CH_3)\cdot CO$ | $C(CH_3)_2$ | $H_2C—CH——C:CH\cdot CO_2H$

Äthylester $C_{14}H_{20}O_3 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\C:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}$. *B.* Durch Kochen der Säure (s. o.) mit alkoh. Schwefelsäure oder durch Kochen des Chlorids (s. u.) mit absol. Alkohol (RUPE, WERDER, TAKAGI, *Helv.* **1**, 324). — Gelbes Öl. Kp_{12}: 149,5—150°. D_4^{20}: 1,0459. $[\alpha]_D^{20}$: +170,10° (unverd.), +160,4° (in Benzol; p = 10); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz und der Lösung in Benzol: R., W., T., *Helv.* **1**, 317.

Chlorid $C_{12}H_{15}O_2Cl = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\C:CH\cdot COCl\end{matrix}$. *B.* Durch Erwärmen der Säure (s. o.) mit Thionylchlorid auf 40° (RUPE, WERDER, TAKAGI, *Helv.* **1**, 322). — Nadeln. F: 34—35°. Kp_{13}: 140—141°.

3. Oxo-carbonsäuren $C_{13}H_{18}O_3$.

1. ***1.7.7-Trimethyl-3-[β-carboxy-äthyliden]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-[β-Carboxy-äthyliden]-d-campher, β-[d-Campheryliden-(3)]-propionsäure*** $C_{13}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Der Äthylester entsteht als Hauptprodukt bei

$H_2C—C(CH_3)\cdot CO$ | $C(CH_3)_2$ | $H_2C—CH——C:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$

der Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf ein Gemisch von α-Chlormethylen-d-campher und Acetessigester in warmem Alkohol; man verseift den Äthylester durch Schütteln mit rauchender Salzsäure (RUPE, BURCKHARDT, *B.* 49, 2552). — Gelbliche, rhombische Krystalle (aus Benzin + Benzol). F: 106°. Schwer löslich in Benzin, unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Destillation unter vermindertem Druck 3-Äthyliden-d-campher. Beim Behandeln mit Ozon in Tetrachlorkohlenstoff und Kochen des entstandenen Ozonids mit Wasser entsteht Campherchinon. Bei der Reduktion des Natriumsalzes mit Natriumamalgam erhält man 1.7.7-Trimethyl-3-[β-carboxy-äthyliden]-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2) (S. 19). Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf die freie Säure oder den Äthylester bildet sich das Lacton $C_8H_{14}<\overset{C\cdot O\cdot CO}{\underset{C\cdot CH:CH}{\|\quad\quad |}}$ (Syst. No. 2463). Beim Behandeln mit konz. Kalilauge entsteht Camphanol-(3)-on-(2)-β-propionsäure-(3). β-[d-Campheryliden-(3)]-propionsäure addiert in Chloroform-Lösung 1 Mol Brom. Gibt mit Benzoldiazoniumchlorid 3-[N.N'-Diphenyl-formazyl-methylen]-d-campher. Liefert mit Diazobenzolsulfonsäure in Gegenwart von Alkali einen roten Farbstoff.

Äthylester, 3-[β-Carbäthoxy-äthyliden]-d-campher $C_{15}H_{22}O_3$ = $C_8H_{14}<\overset{CO}{\underset{C:CH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5}{|}}$. *B.* s. o. bei der Säure. Durch Kochen der Säure mit alkoh. Schwefelsäure (RUPE, BURCKHARDT, *B.* 49, 2556). — Kp_{10}: 171—172°; Kp_{737}: 291° (leichte Zers.). D_4^{20}: 1,042. — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat auf 150—160° oder mit Wasser auf 160° im geschlossenen Rohr unter Zusatz von wenig Weinsäure 3-Äthyliden-d-campher (R., B., *B.* 49, 2555, 2561). Reagiert nicht mit Bromwasserstoff in Eisessig. Verhalten gegen konz. Schwefelsäure s. o. bei der Säure.

2. ***2-Äthyl-5.5-pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1)*** bezw. ***3-Äthyl-1.1-pentamethylen-cyclopenten-(2)-on-(4)-carbonsäure-(2)*** $C_{13}H_{18}O_3$ = $H_2C<\overset{CH_2\cdot CH_2}{\underset{CH_2\cdot CH_2}{}}>C<\overset{C(CO_2H)\cdot CH\cdot C_2H_5}{\underset{CH\text{———}CO}{|\quad\quad\quad |}}$ bezw. $H_2C<\overset{CH_2\cdot CH_2}{\underset{CH_2\cdot CH_2}{}}>C<\overset{C(CO_2H):C\cdot C_2H_5}{\underset{CH_2\text{———}CO}{\quad\quad |}}$. Zur Konstitution vgl. z. B. INGOLD, SEELEY, THORPE, *Soc.* 123, 857. — *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen, wenn man die bei der Umsetzung des neutralen bromierten Esters aus Cyclohexan-diessigsäure-(1.1) mit Natrium-malonester erhaltenen, zwischen 120° (20 mm) und 250° (11 mm) siedenden Nebenprodukte mit Salzsäure kocht (INGOLD, THORPE, *Soc.* 115, 379). — Nadeln (aus Benzol). F: 191—194°. Schwer löslich in Wasser.

4. Oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{20}O_3$.

1. ***α-[3-Methyl-6-isopropyliden-cyclohexen-(2 oder 3)-yl]-acetessigsäure***, „α-Isocitrylidenacetessigsäure" $C_{14}H_{20}O_3$ = $\overset{CH_3\cdot C:CH\cdot CH\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H}{\underset{H_2C\cdot CH_2\cdot C:C(CH_3)_2}{|\quad\quad\quad |}}$ oder $\overset{CH_3\cdot C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H}{\underset{HC\cdot CH_2\cdot C:C(CH_3)_2}{\|\quad\quad\quad |}}$. Diese Konstitution kommt vielleicht einer Verbindung zu, die nebst ihren Umwandlungsprodukten und ihrem Äthylester bei α-Citrylidenacetessigsäure (Ergw. Bd. III/IV, S. 257) abgehandelt ist.

2. ***4-Methyl-2-[β-methyl-α-propenyl]-1-acetyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(1)***, „β-Pseudocitrylidenacetessigsäure" $C_{14}H_{20}O_3$ = $\overset{CH_3\cdot C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH:C(CH_3)_2}{\underset{HC\cdot CH_2\cdot C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H}{\|\quad\quad\quad |}}$. Diese Konstitution kommt vielleicht einer Verbindung zu, die nebst ihrem Äthylester bei α-Citrylidenacetessigsäure (Ergw. Bd. III/IV, S. 258) abgehandelt ist.

3. ***1-Methyl-1-[δ-methyl-γ-pentenyl]-cyclohexen-(2)-on-(5)-carbonsäure-(4)***, „β-Isocitrylidenacetessigsäure" $C_{14}H_{20}O_3$ = $\overset{(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)\cdot CH:CH}{\underset{H_2C\cdot CO\text{———}CH\cdot CO_2H}{|\quad\quad\quad |}}$. Diese Konstitution kommt vielleicht einer Verbindung zu, die nebst ihrem Äthylester und ihrem Hydrobromid bei α-Citrylidenacetessigsäure (Ergw. Bd. III/IV, S. 258) abgehandelt ist.

d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_3$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_8H_6O_3$.

1. *α-Oxo-phenylessigsäure, Benzoylameisensäure, Phenylglyoxylsäure* $C_8H_6O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO_2H$ *(S. 654)*. *B.* Das Nitril entsteht, wenn man Dicyan bei Gegenwart von $AlCl_3$ unter Kühlung in Benzol einleitet und das Reaktionsprodukt mit kalter verdünnter Salzsäure behandelt (VORLÄNDER, *B.* **44**, 2456). Phenylglyoxylsäure entsteht beim Erwärmen von Phenylessigsäure, β-Phenyl-propionsäure, γ-Phenyl-buttersäure oder δ-Phenyl-n-valeriansäure mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung (PRZEWALSKI, Ж. **49**, 568; *C.* **1923** III, **664**). {Das Nitril entsteht auch durch gelindes Erwärmen ... von Phenylchlornitroacetonitril ... (WISLICENUS, SCHÄFER, *B.* **41**, 4170}; vgl. auch STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 115). Phenylglyoxylsäure entsteht bei der Einw. von überschüssiger Kalilauge auf Phenylazidoessigsäure oder Phenylazidomalonsäure (FORSTER, MÜLLER, *Soc.* **97**, 134). Bei Einw. von Bromwasser auf Mandelsäure (CIUSA, PIERGALLINI, *R. A. L.* [5] **23** I, 823; *G.* **45** I, 62). Phenylglyoxylsaures Kalium entsteht bei längerer Einw. von feuchter Luft auf α-imino-phenylessigsaures Kalium (FORSTER, MÜLLER, *Soc.* **97**, 139). Das Nitril erhält man bei Einw. von Salzsäure oder konz. Schwefelsäure in der Kälte auf α-Methylimino-phenylessigsäure-nitril (MUMM, VOLQUARTZ, HESSE, *B.* **47**, 756). Phenylglyoxylsäureäthylester entsteht aus Phenylformylessigsäureäthylester bei Einw. von Luft (DIECKMANN, *B.* **50**, 1385; vgl. MICHAEL, *A.* **391**, 258, 266), bei der Ozonspaltung in Tetrachlorkohlenstoff bei —20° (SCHEIBER, HEROLD, *A.* **405**, 335, 337) oder bei Oxydation mit Kaliumpermanganat (D., *B.* **50**, 1381, 1386). — Phenylglyoxylsäure entsteht in der künstlich durchbluteten Hundeleber aus Phenylglyoxal (DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **15**, 141; **18**, 47) oder aus α-Amino-phenylessigsäure (NEUBAUER, H. FISCHER, *H.* **67**, 237). Entsteht bei Einw. von tätiger Hefe auf α-Amino-phenylessigsäure (N., FROMHERZ, *H.* **70**, 330).

Darst. 375 g Mandelsäure werden in 1110 g 9,9%iger Natronlauge gelöst, mit 2 kg gemahlenem Eis vermischt und schließlich bei —2° bis —4° langsam mit 275 g Kaliumpermanganat versetzt; nach 1,5 Stdn. wird überschüssiges Kaliumpermanganat mit 200 bis 300 cm³ Alkohol zersetzt; man saugt ab, dampft das Filtrat auf 800—1000 cm³ ein, gibt unter Kühlung langsam 300 cm³ konz. Schwefelsäure hinzu, schüttelt mehrmals mit Äther aus und destilliert den Äther ab; man verestert die rohe Säure (ca. 300 g) mit Alkohol und Schwefelsäure und reinigt den Ester über die Bisulfit-Verbindung (Organic Syntheses Coll. Vol. 1 [New York 1932], S. 236; vgl. auch MEYER, BAUR, *B.* **13**, 1500; ACREE, *Am.* **50**, 391; DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **15**, 139; DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 275).

Liefert bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,5) bei —10° 3-Nitro-phenylglyoxylsäure (REICH, MOREL, *Bl.* [4] **21**, 226). Gibt beim Erwärmen mit einem geringen Überschuß Thionylchlorid auf 100° Benzoylchlorid; bei 40° erhält man Phenylglyoxylsäurechlorid und wenig Benzoylchlorid (ACREE, *Am.* **50**, 393). Liefert mit 3 Mol Hydrazinhydrat in Alkohol bei Zimmertemperatur das Hydrazinsalz des Phenylglyoxylsäure-hydrazons (S. 314) (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 276); bei Einw. von ca. 0,7 Mol Hydrazinsulfat in warmem Wasser entsteht das Azin der Phenylglyoxylsäure (D., *J. pr.* [2] **96**, 278). Phenylglyoxylsäure gibt mit Benzol und $AlCl_3$ auf dem Wasserbad Fluoren-carbonsäure-(9) (VORLÄNDER, PRITZSCHE, *B.* **46**, 1795). Kondensiert sich mit 3-Nitro-4-methyl-benzonitril in Gegenwart von Piperidin bei 120—140° zu 2-Nitro-4-cyan-stilben (PFEIFFER, MATTON, *B.* **44**, 1122). — Bei Einw. von Hefe auf Lösungen von phenylglyoxylsauren Salzen wird CO_2 abgespalten (NEUBERG, KARCZAG, *Bio. Z.* **37**, 175), außerdem erhält man geringe Mengen d(—)-Mandelsäure (NEUBAUER, FROMHERZ, *H.* **70**, 336). Auch bei Einw. von Bakterien enthaltender Milch entsteht d(—)-Mandelsäure (ROSENTHALER, *C.* **1910** II, 1671). Phenylglyoxylsaures Natrium liefert bei Durchströmungs-Versuchen in der überlebenden Hundeleber d(—)-Mandelsäure und Benzoesäure (NEUBAUER, H. FISCHER, *H.* **67**, 237); aus phenylglyoxylsaurem Ammonium entsteht außerdem rechtsdrehende α-Amino-phenylessigsäure(?) (DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **18**, 47). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 163° (Zers.) (STRAUS, *A.* **393**, 308), bei 160—161° (DILTHEY, BÖTTLER, *B.* **52**, 2049). Das p-Nitro-phenylhydrazon schmilzt bei 163—165° (DA., DU., *J. biol. Chem.* **15**, 139).

α-Imino-phenylessigsäure, Phenylglyoxylsäureimid $C_8H_7O_2N = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot CO_2H$ *(S. 655)*. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei Einw. von wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf Phenylazidoessigsäureäthylester (FORSTER, MÜLLER, *Soc.* **97**, 139). — $KC_8H_6O_2N$. Tafeln (aus Wasser). Geht bei Einw. von feuchter Luft in phenylglyoxylsaures Kalium über.

Höherschmelzende α-Oximino-phenylessigsäure, höherschmelzende α-Isonitroso-phenylessigsäure, β-Form des Phenylglyoxylsäureoxims $C_8H_7O_3N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2H$ *(S. 656)*. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,52 \times 10^{-3}$ (HICKS, *Soc.* **113**, 556; vgl. HANTZSCH, MIOLATI, *Ph. Ch.* **10**, 12). — Phenylglyoxylsäureoxim

wird durch Jod und Sodalösung in Diphenylfuroxan (Syst. No. 4496) übergeführt (BOUGAULT, *Bl.* [4] **25**, 385; vgl. auch *C. r.* **165**, 593).

Phenylglyoxylsäurehydrazon $C_8H_8O_2N_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. *Hptw. Bd. X, S. 657 Anm. 1.* — *B.* Das Hydrazinsalz entsteht bei Einw. von Hydrazinhydrat auf eine alkoh. Lösung von Phenylglyoxylsäure (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 276) oder Phenylglyoxylsäureäthylester (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] **44**, 566). — $C_8H_8O_2N_2 + H_2N\cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 118—120° (C., L.), 160—161° (D.). Leicht löslich in Wasser (C., L.; D.), schwer in Alkohol (D.). Reduziert FEHLINGsche Lösung und Quecksilberoxyd (C., L.). Wird durch Natriumamalgam in Wasser zu α-Hydrazino-phenylessigsäure reduziert (D.). Beim Ansäuern der wäßr. Lösung entsteht das Azin der Phenylglyoxylsäure (D.).

Phenylglyoxylsäuresemicarbazon $C_9H_9O_3N_3 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. F: 200° (Zers.) (BOUGAULT, *A. ch.* [9] **5**, 341). — Beim Erwärmen mit verd. Natronlauge entsteht 3.5-Dioxo-6-phenyl-2.3.4.5-tetrahydro-1.2.4-triazin (B., *C. r.* **159**, 84; *A. ch.* [9] **5**, 341). Durch Einw. von Jod auf die Lösung in Soda entsteht die Verbindung $C_8H_7ON_3$ (s. u.) (B., *Bl.* [4] **25**, 385).

Verbindung $C_8H_7ON_3$. *B.* Durch Einw. von Jod auf eine Lösung von Phenylglyoxylsäuresemicarbazon in Sodalösung (BOUGAULT, *C. r.* **163**, 237; *Bl.* [4] **21**, 185; **25**, 385). — Nadeln. F: 240°. Siedender Alkohol löst weniger als 5%; fast unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln und Wasser. — Hydrochlorid. F: 185° (Zers.).

Azin der Phenylglyoxylsäure $C_{16}H_{12}O_4N_2 = HO_2C\cdot C(C_6H_5):N\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CO_2H$ *(S. 657)*. *B.* Aus dem Hydrazinsalz des Phenylglyoxylsäurehydrazons in Wasser beim Ansäuern mit Salzsäure (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 277). Aus Phenylglyoxylsäure und ca. 0,7 Mol Hydrazinsulfat in warmem Wasser (D.). — Zersetzt sich bei 160—170°. — Reagiert gegen Kongopapier sauer.

Phenylglyoxylsäureäthylester $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 657)*. *B.* Aus Phenylglyoxylsäurechlorid und Alkohol (ACREE, *Am.* **50**, 393). Weitere Bildungsweisen s. S. 313 bei Phenylglyoxylsäure. — Kp_5: 118°; Kp_{15}: 138°; Kp_{35}: 155°; Kp_{760}: 254° (Organic Syntheses, Coll. Vol. 1 [New York 1932], S. 238); Kp_9: 125°; Kp_{766}: 265° (ACREE, *Am.* **50**, 392). $D_4^{13,4}$: 1,1255; $n_\alpha^{13,4}$: 1,5152; $n_D^{13,4}$: 1,520; $n_\beta^{13,4}$: 1,5343; $n_\gamma^{13,4}$: 1,5472 (v. AUWERS, *B.* **51**, 1123). — Gibt mit Benzol und $AlCl_3$ Fluoren-carbonsäure-(9) (VORLÄNDER, PRITZSCHE, *B.* **46**, 1795). Gibt mit der äquimolekularen Menge Phenylmagnesiumbromid in Äther Benzilsäureäthylester, mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid Benzpinakon (V., PR.; A., *Am.* **50**, 393).

Phenylglyoxylsäurechlorid $C_8H_5O_2Cl = C_6H_5\cdot CO\cdot COCl$. *B.* Man erwärmt Phenylglyoxylsäure mit einem geringen Überschuß Thionylchlorid auf 40° (ACREE, *Am.* **50**, 393). — Kp_9: 125°.

Phenylglyoxylsäureamid $C_8H_7O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 658)*. *B.* Bei Einw. von Luft auf α-Imino-phenylessigsäureamid (FORSTER, MÜLLER, *Soc.* **97**, 140). — F: 90°.

α-Imino-phenylessigsäureamid $C_8H_8ON_2 = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man leitet Ammoniak in eine alkoh. Lösung von Phenylazidoessigsäureäthylester ein (FORSTER, MÜLLER, *Soc.* **97**, 140). — Tafeln (aus Benzol). F: 144°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Wasser. — Geht an der Luft in Phenylglyoxylsäureamid über.

Phenylglyoxylsäurenitril, Benzoylcyanid $C_8H_5ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CN$ *(S. 659)*. Bildungsweisen s. bei Phenylglyoxylsäure S. 313. — F: 34° (GUINCHANT, *A. ch.* [9] **9**, 86). Kp_{19}: 99° (STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 116). Kp_{42}: 123° (G.). Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 7180 cal/g (G., *A. ch.* [9] **10**, 66). — Beim Durchleiten von Chlorwasserstoff durch ein Gemenge mit Benzol und $AlCl_3$ bei 20—30° entsteht hauptsächlich 9-Cyanfluoren; beim Kochen mit Benzol, Schwefelkohlenstoff und $AlCl_3$ erhält man Triphenylessigsäurenitril; mit Toluol und $AlCl_3$ unter Kühlung erhält man Phenyl-di-p-tolyl-essigsäurenitril; analog verlaufen auch die Reaktionen mit Äthylbenzol und Anisol (VORLÄNDER, *B.* **44**, 2467). Beim Erhitzen mit Diphenylketen-Chinolin auf 150° entsteht Triphenylacrylsäurenitril (ST., K.); Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 131°: ST., K.

α-Methylimino-phenylessigsäurenitril $C_9H_8N_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Man schüttelt N-Methyl-benzimidchlorid in Ligroin mit Kaliumcyanid in wenig Wasser unter Kühlung (MUMM, VOLQUARTZ, HESSE, *B.* **47**, 755). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 37°. — Zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von Benzonitril. Wird durch Einw. von Salzsäure oder kalter konzentrierter Schwefelsäure in Methylamin und Benzoylcyanid gespalten.

[Phenyl-aci-nitro-acetonitril]-methyläther, [Phenyl-cyan-aci-nitro-methan]-methyläther $C_9H_8O_2N_2 = C_6H_5\cdot C(:NO\cdot O\cdot CH_3)\cdot CN$ *(S. 661)*. Absorptionsspektrum in Alkohol: HANTZSCH, VOIGT, *B.* **45**, 113.

Benzoylformhydroximsäurechlorid, Benzoylformylchloridoxim, ω-Chlor-ω-isonitroso-acetophenon $C_8H_6O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot CCl:N \cdot OH$ *(S. 662)*. *B.* Man leitet Chlorwasserstoff in eine äther. Suspension des Ammoniumsalzes des ω-Nitro-acetophenons unter Kühlung ein (STEINKOPF, JÜRGENS, *J. pr.* [2] **84**, 712). — F: 132°.

4-Chlor-benzoylameisensäure, 4-Chlor-phenylglyoxylsäure $C_8H_5O_3Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot CO_2H$ *(S. 662)*. *B.* Man oxydiert 4-Chlor-acetophenon mit Kaliumpermanganat (BÖESEKEN, *R.* **30**, 144). — Grünlichgelbe Krystalle. — Zerfällt beim Aufbewahren in 4-Chlorbenzaldehyd und Kohlensäure. Beim Erwärmen mit Wasserstoffperoxyd entsteht 4-Chlorbenzoesäure.

2-Brom-phenylglyoxylsäurenitril, 2-Brom-benzoylcyanid $C_8H_4ONBr = C_6H_4Br \cdot CO \cdot CN$ *(S. 663)*. *B.* Man behandelt eine Lösung des Kaliumsalzes des [2-Brom-phenyl]-isonitroacetonitrils (Ergw. Bd. IX, S. 185) mit Brom und erwärmt das Reaktionsprodukt ([2-Brom-phenyl]-bromnitroacetonitril?) auf 60° (WISLICENUS, M. FISCHER, *B.* **43**, 2239). Beim Schmelzen von [2-Brom-phenyl]-bromnitroacetamid (W., F., *B.* **43**, 2243). — Fast farblose Nadeln (aus Petroläther). F: 65—67°. — Gibt mit Phenylhydrazin in Äther β-[2-Brom-benzoyl]-phenylhydrazin.

[(2-Brom-phenyl)-aci-nitro-acetonitril]-methyläther, [(2-Brom-phenyl)-cyan-aci-nitro-methan]-methyläther $C_9H_7O_2N_2Br = C_6H_4Br \cdot C(:NO \cdot O \cdot CH_3) \cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz des [2-Brom-phenyl]-isonitroacetonitrils (Ergw. Bd. IX, S. 185) bei höchstens 70° (WISLICENUS, M. FISCHER, *B.* **43**, 2237). — Krystalle (aus Petroläther). F: 104—105°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich beim Aufbewahren.

2.4.6-Tribrom-benzoylameisensäure, 2.4.6-Tribrom-phenylglyoxylsäure $C_8H_3O_3Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Man oxydiert 2.4.6-Tribrom-acetophenon mit Permanganat in alkal. Lösung (FUCHS, *M.* **36**, 137). — Nadeln (aus angesäuertem Wasser). F: 174°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Beim Kochen mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung entsteht 2.4.6-Tribrom-benzoesäure.

2-Nitro-benzoylameisensäure, 2-Nitro-phenylglyoxylsäure $C_8H_5O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$ *(S. 664)*. *B.* Man oxydiert 2-Nitro-mandelsäure mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung unter Kühlung (HELLER, *B.* **44**, 2419). — Säulen (aus Wasser). F: 123° (BAMBERGER, LINDBERG, *B.* **43**, 126), 156—157° (Zers.) (H.). Leicht löslich in Aceton und Eisessig, löslich in Alkohol, schwer in Ligroin, Toluol, Äther und Essigester (H.). — Gibt bei Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak Anthroxansäure (Syst. No. 4308) (H.). Bei Reduktion mit Zinn und Salzsäure erhält man bei 40° Anthroxansäure, bei Siedetemperatur außerdem eine Verbindung vom Schmelzpunkt 127° (B., L.).

2-Nitro-phenylglyoxylsäureäthylester $C_{10}H_9O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 665)*. Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 43—44,5° (HELLER, *B.* **44**, 2420). Leicht löslich. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur Anthroxansäureäthylester (Syst. No. 4308).

3-Nitro-benzoylameisensäure, 3-Nitro-phenylglyoxylsäure $C_8H_5O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$ *(S. 665)*. *B.* Aus Benzoylameisensäure bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,5) bei —10° (REICH, MOREL, *Bl.* [4] **21**, 226). Beim Behandeln von 3-[3-Nitro-benzoyloxy]-benzoesäure oder 4-[3-Nitro-benzoyloxy]-benzoesäure mit Benzoylchlorid und Kaliumcyanid in Wasser und nachfolgenden Verseifen des entstandenen 3-Nitro-benzoylcyanids mit konz. Salzsäure (FRANCIS, NIERENSTEIN, *A.* **382**, 197). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 77—78° (FR., N.). — Bei Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht 3-Nitrobenzoesäure (R., M.).

4-Nitro-α-oximino-phenylessigsäureäthylester, 4-Nitro-phenylglyoxylsäure-äthylester-oxim $C_{10}H_{10}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (*vgl. S. 666*). *B.* Entsteht in sehr geringer Menge aus Phenyl-formyl-essigsäureäthylester beim Einleiten von Stickoxyden unter Kühlung (SCHMIDT, DIETERLE, *A.* **377**, 64). — Nadeln (aus Alkohol). F: 195°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Wasser; löslich in Natronlauge mit gelber Farbe. — Gibt mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung eine Verbindung vom Schmelzpunkt 151° (Methyläther?). — Liefert mit Ferrichlorid in wäßr. Lösung eine schmutzig rotbraune Färbung.

4-Nitro-α-benzoyloximino-phenylessigsäureäthylester $C_{17}H_{14}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-α-oximino-phenylessigsäureäthylester, Benzoylchlorid und Natronlauge unter Kühlung (SCHMIDT, DIETERLE, *A.* **377**, 65). — Krystalle (aus Alkohol). F: 145°.

ω.ω-Dichlor-ω-phenylsulfon-acetophenon $C_{14}H_{10}O_3Cl_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot CCl_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-Phenylsulfon-acetophenon und der 1—2 Mol Chlor entsprechenden Menge Chlorkalk in Eisessig (TROEGER, MÜLLER, *Ar.* **252**, 44, 45). — Krystalle (aus Alkohol). F: 104°. —

Beim Erwärmen mit 1 Mol benzolsulfinsaurem Natrium und Alkohol auf dem Wasserbad erhält man ω-Chlor-ω-phenylsulfon-acetophenon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 363).

ω.ω-Dichlor-ω-[4-chlor-phenylsulfon]-acetophenon $C_{14}H_9O_3Cl_3S = C_6H_5\cdot CO\cdot CCl_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus ω-[4-Chlor-phenylsulfon]-acetophenon und 8 Tln. Chlorkalk in Eisessig (TROEGER, MÜLLER, *Ar.* **252**, 50). — Gelbliche Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 98° bis 99°. — Gibt beim Erwärmen mit benzolsulfinsaurem Natrium in Alkohol auf dem Wasserbad eine Verbindung $C_7H_5O_2Cl_3S$ (?) (s. u.).

Verbindung $C_7H_5O_2Cl_3S$ (?). *B.* s. o. Entsteht auch gelegentlich bei Einw. von Chlorkalk und Eisessig auf ω-[4-Chlor-phenylsulfon]-acetophenon (TR., M., *Ar.* **252**, 51). — Krystalle (aus Alkohol). F: 121,5°.

ω.ω-Dibrom-ω-phenylsulfon-acetophenon $C_{14}H_{10}O_3Br_2S = C_6H_5\cdot CO\cdot CBr_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-Phenylsulfon-acetophenon und 2 Mol Brom in Essigsäure (TROEGER, MÜLLER, *Ar.* **252**, 47). — Nadeln (aus Alkohol). F: 119,5—120°. — Beim Erwärmen mit benzolsulfinsaurem Natrium und Alkohol auf dem Wasserbad erhält man ω-Phenylsulfon-acetophenon.

ω.ω-Dibrom-ω-[4-chlor-phenylsulfon]-acetophenon $C_{14}H_9O_3ClBr_2S = C_6H_5\cdot CO\cdot CBr_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus ω-[4-Chlor-phenylsulfon]-acetophenon und 2 Mol Brom in Essigsäure (TROEGER, MÜLLER, *Ar.* **252**, 52). — Krystalle (aus Essigester + Petroläther). F: 121° bis 121,5°.

2. ***2¹-Oxo-2-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Formyl-benzoesäure, Benzaldehyd-carbonsäure-(2), Phthalaldehydsäure*** bezw. ***3-Oxy-phthalid*** $C_8H_6O_3$, s. nebenstehende Formeln (*S. 666*). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: WEGSCHEIDER, *M.* **37**, 220. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,1\cdot 10^{-5}$ (W.). — Gibt mit Thionylchlorid 3-Chlor-phthalid (GABRIEL, *B.* **49**, 1612; v. AUWERS, HEINZE, *B.* **52**, 595). Beim Erhitzen von Phthalaldehydsäure in Anisol mit überschüssigem Äthylmagnesiumbromid in Äther auf 140° erhält man Diäthyl-[2-(α-oxy-propyl)-phenyl]-carbinol (SIMONIS, REMMERT, *B.* **47**, 2309); analog verläuft die Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid (SI., R., *B.* **48**, 206). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 106° (MITTER, SEN, *Soc.* **115**, 1146).

[Formeln: C_6H_4(·CHO)(·CO_2H) bezw. C_6H_4(·CH(OH)—)(·CO—) >O]

2-Iminomethyl-benzoesäure, Phthalaldehydsäureimid bezw. **3-Amino-phthalid** $C_8H_7O_2N = C_6H_4<^{CH:NH}_{CO_2H}$ bezw. $C_6H_4<^{CH(NH_2)}_{CO}>O$ (*S. 668*). *B.* Bei Einw. von Ammoniak auf das Natriumsalz der Phthalid-sulfonsäure-(3)(?) (Syst. No. 2632) (TCHERNIAC, *Soc.* **109**, 1242). — F: 169—171°.

Phthalaldehydsäuremethylester $C_9H_8O_3 = OHC\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$ (*S. 669*). *B.* {Man erwärmt Phthalaldehydsäure... (MEYER, *M.* **25**, 496). Aus Phthalaldehydsäure ... konz. Schwefelsäure (M.)}; nach diesen Angaben erhielten GABRIEL (*B.* **49**, 1612) und v. AUWERS, HEINZE (*B.* **52**, 595) lediglich den Pseudomethylester der Phthalaldehydsäure (Syst. No. 2510). Phthalaldehydsäuremethylester entsteht bei Einw. von Methyljodid auf phthalaldehydsaures Silber (v. AU., H.). — Gelbliches Öl. Kp_{17}: 146—147°; $D_4^{20,3}$: 1,1953; $D_4^{21,5}$: 1,1876; $n_\alpha^{20,3}$: 1,5358; $n_D^{20,3}$: 1,541; $n_\beta^{20,3}$: 1,5556; $n_\gamma^{20,3}$: 1,5686; $n_\alpha^{21,7}$: 1,5320; $n_D^{21,7}$: 1,537; $n_\beta^{21,7}$: 1,5516 (v. AU., H.).

2-Diazomethyl-benzoesäuremethylester, Phenyldiazomethan-carbonsäure-(2)-methylester $C_9H_8O_2N_2 = N:N:CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man versetzt eine Suspension von 2-Nitroso-phthalimidin in absol. Äther bei —20° mit 1,5—2 Mol einer absol. methylalkoholischen Natriummethylat-Lösung und leitet in das Reaktionsgemisch CO_2 ein (OPPÉ, *B.* **46**, 1096). — Ziegelrote Nadeln (aus Petroläther). F: 34°; sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln; unlöslich in Wasser und wäßr. Alkalien (O.). — Ist bei Ausschluß von Feuchtigkeit einige Tage haltbar (STAUDINGER, MÄCHLING, *B.* **49**, 1976). Verpufft beim Erhitzen; entwickelt beim Erhitzen mit Cumol auf 100° 1 Mol Stickstoff (ST., GAULE, *B.* **49**, 1907). Beim Aufbewahren an feuchter Luft erhält man 2-Methoxymethyl-benzoesäuremethylester und Phthalid (ST., M.). Wird durch Säuren sofort zersetzt (O.). Liefert mit Phenol 1 Mol Stickstoff und 2-Phenoxymethyl-benzoesäuremethylester (O.). Gibt mit Benzoylchlorid in Petroläther unter Kühlung eine geringe Menge der Verbindung $C_{18}H_{15}O_4Cl$ (orangefarbene Krystalle; F: 79—80°); mit Benzoylbromid entsteht unter gleichen Bedingungen ms-Brom-desoxybenzoin-carbonsäure-(2′)-methylester (ST., M.). Bei Einw. von Oxalsäureäthylesterchlorid in Petroläther unter Kühlung erhält man [α-Chlor-2-carbomethoxy-benzyl]-glyoxylsäureäthylester (ST., M.).

3-Nitro-2-formyl-benzoesäure $C_8H_5O_5N = OHC\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$ (*S. 670*). *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man Ozon in eine Lösung von 7-Nitro-3-oxo-2-phenyl-inden in Chloroform einleitet und das entstandene Ozonid mit Wasser, Alkohol oder Sodalösung behandelt (BAKUNIN, ANGRISANI, *G.* **45** I, 198).

4-Nitro-2-formyl-benzoesäure $C_8H_5O_5N$ = OHC·$C_6H_3(NO_2)$·CO_2H. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Einleiten von Ozon in eine Lösung von 6-Nitro-3-oxo-2-phenyl-inden in Chloroform und Zersetzen des Ozonids (BAKUNIN, ANGRISANI, *G.* **45** I, 161). — Krystalle (aus Wasser). F: 133—134°. Löslich in Wasser, wenig löslich in Benzol, sehr wenig in Petroläther und Chloroform. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in Sodalösung 4-Nitro-phthalsäure.

5-Nitro-2-formyl-benzoesäure $C_8H_5O_5N$ = OHC·$C_6H_3(NO_2)$·CO_2H *(S. 670)*. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Einleiten von Ozon in eine Lösung von 5-Nitro-3-oxo-2-phenyl-inden in Chloroform und Zersetzen des Ozonids (BAKUNIN, KOSSINOVA, *G.* **45** I, 165). — F: 161°. Schwer löslich in Chloroform.

3. ***3¹-Oxo-3-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 3-Formyl-benzoesäure, Benzaldehyd-carbonsäure-(3), Isophthalaldehydsäure*** $C_8H_6O_3$ = OHC·C_6H_4·CO_2H *(S. 671)*. *B.* Durch Erhitzen von Isophthalaldehyd mit 1 Mol Brom und Wasser im Rohr auf 140° (SIMONIS, *B.* **45**, 1585). — Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus Chloroform). F: 175° (S.). — Bei Einw. von Aceton in Natronlauge entsteht ω-Acetyl-styrol-carbonsäure-(3) (S.). Beim Erwärmen mit Dimethylanilin, Phosphoroxychlorid und Alkohol erhält man 4'.4''-Bis-dimethylamino-triphenylmethan-carbonsäure-(3) (S.). Liefert beim Erhitzen mit Äthylmagnesiumbromid in Äther und Anisol auf 140° Diäthyl-[3-(α-oxy-propyl)-phenyl]-carbinol (S., REMMERT, *B.* **47**, 2310); analog verläuft die Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid (S., R., *B.* **48**, 211). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 164° (S.). — $NaC_8H_5O_3$. Blättchen (S.). — $AgC_8H_5O_3$. Weißer Niederschlag (S.). — $Ca(C_8H_5O_3)_2 + H_2O$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser (S.). — $Ba(C_8H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser (S.).

3-Oximinomethyl-benzoesäure, Isophthalaldehydsäureoxim, Benzaldoxim-carbonsäure-(3) $C_8H_7O_3N$ = HO·N:CH·C_6H_4·CO_2H *(S. 671)*. F: 188° (SIMONIS, *B.* **45**, 1586). — Bei längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht Isophthalsäuremonoamid. — $AgC_8H_6O_3N$. Weißer Niederschlag.

Isophthalaldehydsäuresemicarbazon $C_9H_9O_3N_3$ = H_2N·CO·NH·N:CH·C_6H_4·CO_2H. F: 265° (SIMONIS, *B.* **45**, 1586). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

Isophthalaldehydsäureazin $C_{16}H_{12}O_4N_2$ = HO_2C·C_6H_4·CH:N·N:CH·C_6H_4·CO_2H. Schmilzt oberhalb 300° (SIMONIS, *B.* **45**, 1586).

Isophthalaldehydsäuremethylester $C_9H_8O_3$ = OHC·C_6H_4·CO_2·CH_3. *B.* Aus Isophthalaldehydsäure und Methanol in Gegenwart von Schwefelsäure (SIMONIS, *B.* **45**, 1585). — F: 53°.

Isophthalaldehydsäure-methylester-oxim $C_9H_9O_3N$ = HO·N:CH·C_6H_4·CO_2·CH_3. F: 104° (SIMONIS, *B.* **45**, 1585).

Isophthalaldehydsäureäthylester $C_{10}H_{10}O_3$ = OHC·C_6H_4·CO_2·C_2H_5. *B.* Aus Isophthalaldehydsäure, Alkohol und Schwefelsäure (SIMONIS, *B.* **45**, 1585). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Erstarrt bei ca. —10° zu Prismen, die bei Zimmertemperatur schmelzen. Kp: 278°. D^{18}: 1,093.

Isophthalaldehydsäureanhydrid $C_{16}H_{10}O_5$ = OHC·C_6H_4·CO·O·CO·C_6H_4·CHO. *B.* Man verschmilzt Isophthalaldehydsäurechlorid mit isophthalaldehydsaurem Natrium (SIMONIS, *B.* **45**, 1585). — Öl.

Isophthalaldehydsäurechlorid $C_8H_5O_2Cl$ = OHC·C_6H_4·COCl. Kp_{20}: 130° (SIMONIS, *B.* **45**, 1585).

Isophthalaldehydsäureamid $C_8H_7O_2N$ = OHC·C_6H_4·CO·NH_2. *B.* Aus Isophthalaldehydsäurechlorid und Ammoniak in Benzol (SIMONIS, *B.* **45**, 1585). — Prismen. Zersetzt sich bei 190°.

4. ***4¹-Oxo-4-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 4-Formyl-benzoesäure, Benzaldehyd-carbonsäure-(4), Terephthalaldehydsäure*** $C_8H_6O_3$ = OHC·C_6H_4·CO_2H *(S. 671)*. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Kochen von p-Xylylenbromid mit Bleinitrat und Wasser (LÖW, *A.* **231**, 363; WEGSCHEIDER, SUIDA, *M.* **33**, 1009). Bei Einw. von Sonnenlicht oder Quecksilberlicht auf eine Lösung von Terephthalaldehyd in Benzol unter Luftzutritt (SUIDA, *M.* **33**, 1177, 1179). Beim Erhitzen von Terephthalaldehyd mit 1 Mol Brom und Wasser im Einschlußrohr auf 140° (SIMONIS, *B.* **45**, 1588). {Das Nitril entsteht auch beim Behandeln . . . (HANTZSCH, *Ph. Ch.* **13**, 522}; vgl. RASSOW, GRUBER, *J. pr.* [2] **91**, 343). — Prismen oder Nadeln (aus Wasser). F: 256° (im zugeschmolzenen, mit CO_2 gefüllten Röhrchen) (SI.; W., SU., *M.* **33**, 1028). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen (SI.). Schwer löslich in Äther, Eisessig, Pyridin, siedendem Alkohol, Chloroform und Wasser (SI.). —

Wird durch Luftsauerstoff weder bei Zimmertemperatur noch bei 100° oxydiert; erst beim Erhitzen auf höhere Temperaturen tritt Oxydation zu Terephthalsäure ein (SI.; W., SU., *M.* **33**, 1028). Beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,4) auf dem Wasserbad entsteht Terephthalsäure (W., SU.). Liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad 4-Dichlormethyl-benzoylchlorid (W., SU., *M.* **33**, 1026). Terephthalaldehydsäure gibt mit methylalkoholischer Salzsäure bei Zimmertemperatur, beim Kochen oder beim Erhitzen auf 100° im Einschlußrohr Terephthalaldehydsäuremethylester; beim Erhitzen mit Methanol oder methylalkoholischer Salzsäure im Einschlußrohr auf 140° entstehen Terephthalaldehydsäuremethylester und sein Dimethylacetal (s. u.) (W., SU., *M.* **33**, 1018 ff.). Bei Einw. von o-Phenylendiamin in Alkohol erhält man 2-[4-Carboxy-phenyl]-benzimidazol (Syst. No. 3650) (SI., *B.* **45**, 1591). Gibt beim Erhitzen mit Äthylmagnesiumbromid in Äther und Anisol auf 140° Diäthyl-[4-(α-oxy-propyl)-phenyl]-carbinol (SI., REMMERT, *B.* **47**, 2311); mit Phenylmagnesiumbromid erhält man unter gleichen Bedingungen 4-[α-Oxy-benzyl]-triphenylcarbinol neben Verbindungen vom Schmelzpunkt 132°, 166° bezw. 220° (SI., R., *B.* **48**, 212). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 225—226° (W., SU., *M.* **33**, 1010). — $NaC_8H_5O_3+3H_2O$ (SI.).

Terephthalaldehydsäureazin $C_{16}H_{12}O_4N_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH{:}N\cdot N{:}CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Terephthalaldehydsäure, Hydrazinsulfat und Natriumacetat (SIMONIS, *B.* **45**, 1590). — Hellgelbes Pulver. Schmilzt oberhalb 280°. Unlöslich in fast allen indifferenten Lösungsmitteln. — $Ag_2C_{16}H_{10}O_4N_2$.

Terephthalaldehydsäuremethylester $C_9H_8O_3 = OHC\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Terephthalaldehydsäure und Methyljodid bei Zimmertemperatur (WEGSCHEIDER, SUIDA, *M.* **33**, 1012). Aus Terephthalaldehydsäure und methylalkoholischer Salzsäure bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur (W., SU., *M.* **33**, 1018). Beim Kochen von Terephthalaldehydsäure mit methylalkoholischer Schwefelsäure (SIMONIS, *B.* **45**, 1589). — Nadeln (aus Petroläther oder Wasser). F: 60° (SI.), 62—63° (W., SU.). Kp: 265° (SI.). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther (W., SU.). — Geht beim Erhitzen an der Luft in Terephthalsäuremonomethylester über (W., SU., *M.* **33**, 1015). Gibt beim Verreiben mit verd. Ammoniak Hydrobenzamid-tricarbonsäure-(4.4′.4″)-trimethylester (W., SU., *M.* **33**, 1015). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 144—146° und existiert vermutlich auch in einer labilen Form vom Schmelzpunkt 116—117° (W., SU., *M.* **33**, 1013).

Dimethylacetal des Terephthalaldehydsäuremethylesters $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3\cdot O)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Terephthalaldehydsäure oder deren Methylester mit Methanol oder methylalkoholischer Salzsäure im Einschlußrohr auf 140° (WEGSCHEIDER, SUIDA, *M.* **33**, 1022, 1025). — Krystalle (aus Petroläther). F: 29—30°. Ist in festem Zustande haltbar.

Diacetat des Terephthalaldehydsäuremethylesters $C_{13}H_{14}O_6 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt Terephthalaldehydsäuremethylester mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (WEGSCHEIDER, SUIDA, *M.* **33**, 1014). — Stäbchen (aus Petroläther). F: 66—68°.

Hydrobenzamid-tricarbonsäure-(4.4′.4″)-trimethylester $C_{27}H_{24}O_6N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot CH(N{:}CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Terephthalaldehydsäuremethylester beim Verreiben mit verd. Ammoniak (WEGSCHEIDER, SUIDA, *M.* **33**, 1015). — F: 140—142°. Leicht löslich in Benzol, löslich in heißem Methanol unter Zersetzung, unlöslich in Wasser.

Terephthalaldehydsäureäthylester $C_{10}H_{10}O_3 = OHC\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 672)*. Oxydiert sich an der Luft zu Terephthalsäuremonoäthylester (SIMONIS, *B.* **45**, 1589).

Terephthalaldehydsäurechlorid $C_8H_5O_2Cl = OHC\cdot C_6H_4\cdot COCl$. Prismen. F: 48° (SIMONIS, *B.* **45**, 1589). Kp_{20}: 128°; Kp: 258°.

Terephthalaldehydsäurenitril, 4-Cyan-benzaldehyd $C_8H_5ON = OHC\cdot C_6H_4\cdot CN$ *(S. 672)*. *B.* s. bei Terephthalaldehydsäure, S. 317. — Nadeln (aus Wasser). F: 92° (RASSOW, GRUBER, *J. pr.* [2] **91**, 347). Kp_{12}: 133°. — Oxydiert sich leicht an der Luft zu 4-Cyan-benzoesäure. Beim Erwärmen mit Dimethylanilin und Zinkchlorid oder mit Dimethylanilin, Alkohol und Phosphoroxychlorid entsteht 4′.4″-Bis-dimethylamino-triphenylmethan-carbonsäure-(4)-nitril.

2-Nitroso-4-formyl-benzoesäure $C_8H_5O_4N = OHC\cdot C_6H_3(NO)\cdot CO_2H$. *B.* Bei Einw. von Sonnenlicht auf eine Lösung von Nitroterephthalaldehyd in Xylol (SUIDA, *J. pr.* [2] **84**, 827). — Hellgelbes Krystallpulver (aus Sodalösung mit Schwefelsäure gefällt). Zersetzt sich zwischen 250° und 300°. Fast unlöslich in Chloroform, Alkohol, Benzol, Xylol und Wasser, mit gelbgrüner Farbe löslich in heißem Eisessig, in Alkalilauge und Ammoniaklösung. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch wenig Phenol in der Kälte grün, in der Wärme braunschwarz gefärbt.

2-Nitro-4-formyl-benzoesäure $C_8H_5O_5N = OHC\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$ *(S. 672)*. *B.* Neben 3-Nitro-4-formyl-benzoesäure und anderen Verbindungen bei der Nitrierung von Terephthalaldehyd mit Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure bei 115° (WEGSCHEIDER, SUIDA, *M.* **33**, 1010).

3-Nitro-4-formyl-benzoesäure $C_8H_5O_5N = OHC\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$ *(S. 672)*. *B.* Neben 2-Nitro-4-formyl-benzoesäure und anderen Produkten bei der Nitrierung von Terephthalaldehyd mit Kaliumnitrat und konz. Schwefelsäure bei 115° (WEGSCHEIDER, SUIDA, *M.* **33**, 1011). — Beim Belichten der Lösung in Eisessig entsteht ein hellgelbes Krystallpulver.

Phenyl-[α-chlor-4-cyan-benzyl]-sulfon $C_{14}H_{10}O_2NClS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CHCl\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Man erhitzt 4-Cyan-benzalchlorid mit benzolsulfinsaurem Natrium und Alkohol im Einschlußrohr auf 100° (TROEGER, MÜLLER, *Ar.* **252**, 54). — Blättchen (aus Alkohol). F: 162,5° bis 163,5°.

2. Oxo-carbonsäuren $C_9H_8O_3$.

1. ***β-Oxo-β-phenyl-propionsäure, Benzoylessigsäure, β-Oxo-hydrozimtsäure, Acetophenon-ω-carbonsäure*** bezw. ***β-Oxy-β-phenyl-acrylsäure, β-Oxy-zimtsäure*** $C_9H_8O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5\cdot C(OH):CH\cdot CO_2H$ *(S. 672)*. Ist der Bromtitration zufolge in frisch hergestellter alkoh. Lösung bei 0° zu ca. 100%, in gealterter alkoholischer Lösung zu ca. 40% enolisiert; das Natriumsalz ist in verd. Alkohol teilweise enolisiert (K. H. MEYER, *B.* **45**, 2856). Verhält sich bei der Titration gegen Phenolphthalein als einbasische Säure (M.). — Die methylalkoholische Lösung entwickelt bei Zimmertemperatur langsam CO_2 (SUDBOROUGH, *Soc.* **101**, 1235). Geschwindigkeit der Reaktion mit Methanol und mit methylalkoholischer Salzsäure bei 15°: S., *Soc.* **101**, 1229, 1235. — Verwandelt sich im Organismus der Katze bei intravenöser oder subcutaner Injektion in Acetophenon, Cinnamoylglycin, Hippursäure und linksdrehende β-Oxy-β-phenyl-propionsäure (DAKIN, *J. biol. Chem.* **9**, 123); bei Versuchen an Hunden wurde außerdem noch Benzoesäure isoliert (FRIEDMANN, *Bio. Z.* **27**, 127).

Benzoylessigsäuremethylester bezw. **β-Oxy-zimtsäuremethylester** $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot C(OH):CH\cdot CO_2\cdot CH_3$.

a) Enolform, β-Oxy-zimtsäuremethylester. *B.* Wird aus dem Gleichgewichtsgemisch (s. u.) durch Abkühlen einer Lösung in Äther-Petroläther auf —78° gewonnen (KNORR, *B.* **44**, 2768). Wird in nicht ganz so reiner Form gewonnen, wenn man eine Lösung des Gleichgewichtsesters in Natronlauge unter starker Kühlung mit verd. Schwefelsäure fällt (K. H. MEYER, *B.* **44**, 2730) oder wenn man eine wäßr. Lösung des Natriumsalzes des Esters mit der berechneten Menge 1n-Schwefelsäure unter Eiskühlung versetzt (K.). — Schmilzt bei ca. 40° (vorgewärmtes Bad) (K.) und erstarrt bei raschem Abkühlen wieder (M.). $n_D^{12,6}$ (unterkühlt): 1,5620 (K.). — Zerfließt bei Zimmertemperatur nach einiger Zeit unter Umlagerung in den Gleichgewichtsester (M.; K.). Umlagerungs-Geschwindigkeit der unverdünnten Enolform: K.; ihrer Lösung in Alkohol: M. Reagiert sehr schnell mit 4-Nitro-benzolisodiazohydroxyd (M.). — Gibt in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ eine intensive rotviolette Färbung (M.; K.). — $NaC_{10}H_9O_3$. Blättchen (K., *B.* **44**, 2770). — $Fe(C_{10}H_9O_3)_3$. Rote Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 188° (K.). Unlöslich in Alkohol, Äther und Wasser, leicht löslich in Chloroform, Benzol und Essigester mit braunroter Farbe, die bei Zusatz einer geringen Menge Säure oder $FeCl_3$ in Violett übergeht. — $Cl_2FeC_{10}H_9O_3 + 3H_2O(?)$. Gelbe Krystalle. Ist sehr hygroskopisch (K.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol mit tief violettroter Farbe. Verliert bei gelindem Erwärmen Krystallwasser, färbt sich dabei grünlichschwarz, wird dann an der Luft wieder gelb und zerfließt.

b) Gleichgewichtsgemisch, gewöhnlicher Benzoylessigsäuremethylester *(S. 673)*. Der Gleichgewichtsester enthält bei Zimmertemperatur ca. 17%, bei 100° ca. 15%, bei 200° ca. 14% Enol (durch Bromtitration bestimmt) (K. H. MEYER, *B.* **44**, 2730, 2732; vgl. a. M., *A.* **380**, 241). Der Enolgehalt beträgt in Lösung bei 20° für Eisessig 14%, Hexan 69%, Alkohol 21%, für siedenden Alkohol 13,6% (M., *B.* **44**, 2731), für Alkohol bei 0° 26%, für Wasser bei 0° 1% (M., *B.* **45**, 2856). Enolgehalt in weiteren Lösungsmitteln bei 0° und 20°: M., *B.* **45**, 2856; bei 18°: M., *B.* **47**, 830. — *Darst.* 1 Mol Benzoesäuremethylester, 3,5 Mol Essigsäuremethylester und 1,5 g-Atom Natrium werden 20 Stdn. lang auf 85—95° erhitzt (WAHL, DOLL, *Bl.* [4] **13**, 277). — Kp_{18}: 156°; $D_4^{15,8}$: 1,1619; $D_4^{24,8}$: 1,1528; $n_\alpha^{15,8}$: 1,5367; $n_D^{15,8}$: 1,542; $n_\beta^{15,8}$: 1,5577; $n_\gamma^{15,8}$: 1,5720; $n_\alpha^{24,7}$: 1,5308; $n_D^{24,7}$: 1,537; $n_\beta^{24,7}$: 1,5515; $n_\gamma^{24,7}$: 1,5655 (v. AUWERS, *A.* **415**, 230); $n_D^{12,6}$: 1,5418 (KNORR, *B.* **44**, 2768). — Liefert beim Erhitzen mit Wasser im Einschlußrohr auf 200° Acetophenon und geringe Mengen Benzoesäure(?) und Essigsäure(?) (MEERWEIN, *A.* **398**, 248). — Isolierung der Enolform aus dem Gleichgewichtsgemisch s. bei dieser.

Über ein durch Ausschütteln mit Petroläther gewonnenes, ketonreicheres Präparat (10% Enolgehalt) vgl. K. H. MEYER, WILLSON, *B.* **47**, 839.

β.β-Dimethoxy-β-phenyl-propionsäuremethylester, Benzoylessigsäure-methylester-dimethylacetal $C_{12}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 674). B.* Aus Benzoylessigsäuremethylester und Orthoameisensäuremethylester bei Gegenwart von sublimiertem Eisenchlorid (CLAISEN bei v. AUWERS, *A.* **413**, 274). — Beim Kochen mit Acetanhydrid entsteht β-Methoxy-zimtsäuremethylester.

Benzoylessigsäureäthylester, Benzoylessigester $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 674).* Enolgehalt der 1%igen Lösung in absol. Alkohol bei 0°: ca. 28%, bei 25°: ca. 22%, bei 40°: ca. 19%, bei 65°: ca. 16%; in Hexan bei 25°: 70%, in Toluol bei 25°: 39%; Enolgehalt in Hexan und Toluol zwischen 0° und 40° bezw. zwischen 0° und 65°: K. H. MEYER, WILLSON, *B.* **47**, 835; vgl. a. M., *B.* **45**, 2856. — *B.* {Beim Kochen von Diazoessigsäureäthylester .... (BUCHNER, CURTIUS, *B.* **18**, 2373}; vgl. dagegen DIECKMANN, *B.* **43**, 1025 Anm. 3).

S. 674, Z. 20 v. o. statt „A. **147**" *lies „C. r.* **147**".

D_4^{16}: 1,1185; $D_4^{5,4}$: 1,1296; $n_\alpha^{16,0}$: 1,5256; $n_D^{16,0}$: 1,531; $n_\beta^{16,0}$: 1,5459; $n_\gamma^{16,0}$: 1,5598; $n_D^{6,4}$: 1,5303; $n_D^{6,4}$: 1,5359; $n_\beta^{6,4}$: 1,5508; $n_\gamma^{6,4}$: 1,5649 (v. AUWERS, *A.* **415**, 231). Absorptionsspektrum des Natriumsalzes in Alkohol: LEY, *B.* **51**, 1811. Elektrische Doppelbrechung: LEISER, *Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.* No. 4 [1910], S. 70. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **7**, 19; **9**, 812; *A. ch.* [8] **19**, 54. — Wird bei der Einw. von Ozon teilweise in ein Ozonid übergeführt, das bei der Spaltung mit Wasser in Benzoesäure und Glyoxylsäureäthylester zerlegt wird (SCHEIBER, HEROLD, *A.* **405**, 317). Bei Reduktion mit Zink und alkoh. Salzsäure erhält man die Verbindung $OC\langle{}^{O—C(C_6H_5)\cdot CH_2}_{CH_2\cdot C(C_6H_5)—O}\rangle CO$ (Syst. No. 2768) (BESCHKE, *A.* **391**, 129). Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen-Chinolin bei 131°: STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 113. Die Natriumverbindung des Benzoylessigsäureäthylesters gibt beim Erhitzen mit Phenol und P_2O_5 in Xylol auf 160° Flavon (Syst. No. 2468) (SIMONIS, REMMERT, *B.* **47**, 2232). Benzoylessigsäureäthylester gibt mit Benzaldehyd und alkoh. Ammoniak die beiden β-[(α-Benzalamino-benzyl)-amino]-β-phenyl-acrylsäureäthylester (s. u.) (ASAHINA, KURODA, *B.* **47**, 1818). Beim Erhitzen von 18 g Benzoylessigester mit 8 g Harnstoff auf 170° entsteht 2.6-Dioxo-4-phenyl-tetrahydropyrimidin (Phenyluracil, Syst. No. 3592) (WARMINGTON, *J. pr.* [2] **47**, 203); beim Erhitzen mit 18 g Harnstoff auf 170° erhält man β.β-Diureido-hydrozimtsäureureid (S. 321) und geringe Mengen Phenyluracil (SCHOLTZ, *Ar.* **253**, 116). Bildet mit Oxyharnstoff in verd. Alkohol unter schwacher Kühlung eine geringe Menge der Verbindung $C_{12}H_{14}O_4N_2$ (s. u.) (A. MEYER, *C. r.* **154**, 991; *Bl.* [4] **11**, 585). Beim Erhitzen mit 2-Amino-propiophenon auf 160° erhält man 2-Oxy-4-äthyl-3-benzoyl-chinolin (Syst. No. 3239) und eine kleinere Menge 2-[Benzoylacetamino]-propiophenon (Syst. No. 1873) (WOHNLICH, *Ar.* **251**, 549). — $NaC_{11}H_{11}O_3$. Absorptionsspektrum s. o.

Verbindung $C_{12}H_{14}O_4N_2$. *B.* Entsteht in geringer Menge bei Einw. von Oxyharnstoff auf Benzoylessigester in verd. Alkohol unter schwacher Kühlung (A. MEYER, *C. r.* **154**, 991; *Bl.* [4] **11**, 585). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 98—99° (MAQUENNEscher Block). Löslich in Alkohol und Essigester, schwer löslich in kaltem Petroläther, Äther und Benzol.

β.β-Diäthoxy-β-phenyl-propionsäureäthylester, Benzoylessigsäure-äthylester-diäthylacetal $C_{15}H_{22}O_4 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 679). B.* Aus Benzoylessigester und Orthoameisensäureäthylester bei Gegenwart von sublimiertem Eisenchlorid (CLAISEN bei v. AUWERS, *A.* **413**, 275, 274). — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid β-Äthoxy-zimtsäureäthylester.

β-Imino-β-phenyl-propionsäureäthylester, β-Imino-hydrozimtsäure-äthylester bezw. **β-Amino-β-phenyl-acrylsäureäthylester, β-Amino-zimtsäureäthylester** $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(NH_2):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenylpropiolsäureäthylester beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Einschlußrohr auf 105° oder besser beim Erhitzen mit Harnstoff und Alkohol im Einschlußrohr auf 140° (PHILIPPI, SPENNER, *M.* **36**, 109, 111). — Farbloses, manchmal schwach gelbgrünes Öl von charakteristischem Geruch. Kp_{26}: 193°; Kp_{14}: 172°; Kp_9: 168°. — Beim Einleiten von nitrosen Gasen in die alkoh. Lösung entstehen Benzoesäure und Phenylpropiolsäureäthylester.

β-[(α-Benzalamino-benzyl)-imino]-β-phenyl-propionsäureäthylester bezw. **β-[(α-Benzalamino-benzyl)-amino]-β-phenyl-acrylsäureäthylester** $C_{25}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot CH(C_6H_5) \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht in 2 Formen bei Einw. von Benzaldehyd und alkoh. Ammoniak auf Benzoylessigsäureäthylester (ASAHINA, KURODA, *B.* **47**, 1818). — **Krystallisiert**

aus Alkohol in Prismen vom Schmelzpunkt 136° und in Nadeln vom Schmelzpunkt 194°. Beide Formen sind löslich in Alkohol, Äther, Benzol und verd. Salzsäure. — Beide Formen geben bei Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton 2.4.6-Triphenyl-pyrimidin-carbonsäure-(5)-äthylester (Syst. No. 3656). Beim Erwärmen mit verd. Salzsäure entsteht Benzaldehyd. — Die bei 136° schmelzende Form liefert ein in Äther lösliches Pikrat vom Schmelzpunkt 275—278° (Zers.).

Benzoylessigsäure-äthylester-semicarbazon $C_{12}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Wasser). F: 125° (Zers.) (MICHAEL, *Am. Soc.* **41**, 424).

Benzoylessigsäurepropylester $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von Benzoylessigsäuremethylester mit überschüssigem Propylalkohol (WAHL, DOLL, *Bl.* [4] **13**, 277). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{12}: 154—156°. D^0: 1,114. Unlöslich in Wasser. — $Cu(C_{12}H_{13}O_3)_2$. Grüne Blättchen. F: 145—146°. — $Cu(O\cdot CH_3)(C_{12}H_{13}O_3)$. Blaue Krystalle (aus Chloroform + Methanol). F: 195°.

Benzoylessigsäureisobutylester $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 679)*. $Cu(C_{13}H_{15}O_3)_2$. Dunkelgrüne Schuppen. F: 133° (WAHL, DOLL, *Bl.* [4] **13**, 278). — $Cu(O\cdot CH_3)(C_{13}H_{15}O_3)$. Blaugraue Krystalle (aus Chloroform + Methanol). F: 191°. — $Cu(O\cdot C_2H_5)(C_{13}H_{15}O_3)$. Dunkelblaue Krystalle. F: 188°.

Benzoylessigsäure-l-menthylester $C_{19}H_{26}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Man erhitzt Benzoylessigsäureäthylester mit überschüssigem l-Menthol auf 120° (RUPE, *A.* **395**, 98). — Nadeln (aus Alkohol). F: 41° (R.). $[\alpha]_D^{20}$: —56,4° (Anfangsdrehung), —56,9° (Enddrehung nach 6 Stdn.) (in Alkohol; p = 10); $[\alpha]_D^{20}$: —55,4° (Anfangsdrehung), —64,0° (Enddrehung nach 7 Stdn.) (in Benzol; p = 10) (R.); $[\alpha]_D^{20}$: —64,4° (Enddrehung nach 12 Stunden) (in Benzol; p = 10); Rotationsdispersion in Benzollösung: R., KÄGI, *A.* **420**, 74. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln; schwer in Alkalien (R.). — Das Natriumderivat liefert mit Alkylhalogeniden Alkyl-benzoyl-essigsäure-l-menthylester (R.). — Gibt mit Ferrichlorid in alkoh. Lösung nach einigen Sekunden eine tiefrote Färbung (R.).

Benzoylessigsäure-l-menthylester-semicarbazon $C_{20}H_{29}O_3N_3 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. Blättchen (aus Alkohol). F: 167° (RUPE, KÄGI, *A.* **420**, 73). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol (R., *A.* **395**, 100). — Gibt mit $FeCl_3$ in alkoh. Lösung eine dunkelgrüne Färbung (R.).

Benzoylessigsäure-methylamid $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$ *(S. 679)*. *B.* Man sättigt eine Lösung von N-Methyl-benzoylacetiminometyläther (s. u.) in absol. Alkohol mit Chlorwasserstoff (MUMM, MÜNCHMEYER, *B.* **43**, 3344). Aus der Dimethylsulfat-Verbindung des 5-Phenyl-isoxazols

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C:CH\cdot CH \\ \;\;\;\;\;\; O \text{———} N(CH_3)\cdot SO_4\cdot CH_3 \end{array}$$

(Syst. No. 4196) bei Einw. von Natronlauge oder besser beim Schütteln mit Bariumcarbonat und Wasser (M., M.). — F: 101—102°.

Benzoylessigsäure-[methyl-cinnamoyl-amid] $C_{19}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der Dimethylsulfat-Verbindung des 5-Phenyl-isoxazols (s. Formel im vorangehenden Artikel; Syst. No. 4196) und zimtsaurem Natrium in Wasser bei 0° (KNUST, MUMM, *B.* **50**, 568). — Krystalle (aus Alkohol). F: 97°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer in Wasser und Äther. — Gibt beim Kochen mit verdünnter alkoholischer Salzsäure Zimtsäure-methylamid.

β-Formylimino-β-phenyl-propionsäureamid bezw. **β-Formylamino-β-phenyl-acrylsäureamid (?)** $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot CHO)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH\cdot CHO):CH\cdot CO\cdot NH_2$ (?)[1]. *B.* Aus β-Formylimino-β-phenyl-propionsäurenitril (?) durch Aufnahme von Wasser (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 14). — Nadeln. F: 272°.

β-Oxalimino-β-phenyl-propionsäureamid bezw. **β-Oxalamino-β-phenyl-acrylsäureamid (?)** $C_{11}H_{10}O_4N_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot CO\cdot CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH\cdot CO\cdot CO_2H):CH\cdot CO\cdot NH_2$ (?)[1]. *B.* Aus Benzoacetodinitril, Oxalsäurediäthylester und Kaliumäthylat in Äther + Alkohol bei nachfolgendem Behandeln mit verd. Salzsäure (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 19). — Krystalle. F: 259°.

β.β-Diureido-β-phenyl-propionsäureureid, β.β-Diureido-hydrozimtsäureureid $C_{12}H_{16}O_4N_6 = C_6H_5\cdot C(NH\cdot CO\cdot NH_2)_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man erhitzt Benzoylessigester mit der gleichen Gewichtsmenge Harnstoff auf 170° (SCHOLTZ, *Ar.* **253**, 116). — Stäbchen (aus Alkohol). Beginnt bei 195° sich zu zersetzen, schmilzt bei 213°. — Beim Erhitzen auf 250° entsteht 4.6-Dioxo-2-phenyl-hexahydro-1.3.5-triazin-essigsäure-(2)-ureid (Syst. No. 3940).

Benzoylessigsäure-methyliminomethyläther, N-Methyl-benzoylacetiminomethyläther $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch kurzes Kochen

[1]) Vgl. zur Konstitution die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] veröffentlichte Arbeit von BENARY, HOSENFELD, *B.* **55**, 3417.

von α-Methylimino-β-benzoyl-propionsäurenitril mit 1—2 Mol Natriummethylat oder Kaliumhydroxyd in Methanol (MUMM, MÜNCHMEYER, *B.* **43**, 3343). — F: 69°. — Bei Einw. von wäßr. Salzsäure entsteht Benzoylessigsäuremethylester. Beim Sättigen einer Lösung in absol. Alkohol mit Chlorwasserstoff erhält man Benzoylessigsäuremethylamid.

Benzoylessigsäure-iminoäthyläther, Benzoylacetiminoäthyläther $C_{11}H_{13}O_2N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$ *(S. 680).* Rhombisch bipyramidal; D: 1,206 (AMINOFF, *C.* **1917** I, 1087). — Beim Behandeln von Benzoylacetiminoäthyläther in Äther mit Amylnitrit oder salpetriger Säure oder bei Einw. von Natriumnitrit auf salzsauren Benzoylacetiminoäthyläther in Wasser unter Kühlung entsteht α-Oximino-benzoylacetiminoäthyläther (BERNTON, *C.* **1919** III, 328). — $C_{11}H_{13}O_2N + HCl$. Leicht löslich in Wasser (B.).

Benzoylessigsäure-methyliminoäthyläther, N-Methyl-benzoylacetiminoäthyläther $C_{12}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch kurzes Kochen von α-Methylimino-β-benzoyl-propionsäurenitril mit 1—2 Mol alkoh. Kalilauge (MUMM, MÜNCHMEYER, *B.* **43**, 3344). — F: 46—47°.

Benzoylessigsäure-methyliminophenyläther, N-Methyl-benzoylacetiminophenyläther $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Man behandelt die Dimethylsulfat-Verbindung des 5-Phenyl-isoxazols mit Phenol und Natriumbicarbonat-Lösung unter Kühlung (KNUST, MUMM, *B.* **50**, 570). — Krystalle (aus Alkohol). F: 100°. Löslich in Chloroform, Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser. — Spaltet beim Kochen mit alkoh. Salzsäure Phenol ab.

Benzoylessigsäurenitril, Benzoylacetonitril, ω-Cyan-acetophenon C_9H_7ON = $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CN$ *(S. 680).* Monoklin (?) (AMINOFF, *C.* **1917** I, 1087). F: 81° (GUINCHANT, *A. ch.* [9] **9**, 84). Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 7488 cal/g (GU., *A. ch.* [9] **10**, 65). — Gibt mit Resorcin und konz. Schwefelsäure unter Kühlung 7-Oxy-4-imino-2-phenylbenzo-1.4-pyran; analog verlaufen die Reaktionen mit Pyrogallol und α-Naphthol (GHOSH, *Soc.* **109**, 120). Liefert mit Benzaldehyd in Alkohol in Gegenwart von Piperidin Benzalbenzoyl-essigsäurenitril (KAUFFMANN, *B.* **50**, 527). Mit Glyoxal in alkoh. Lösung in Gegenwart von Piperidin entsteht α.δ-Dibenzoyl-α.δ-dicyan-α.γ-butadien (K.).

β-Imino-β-phenyl-propionsäurenitril bezw. **β-Amino-β-phenyl-acrylsäurenitril** $C_9H_8N_2 = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CN$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH_2):CH\cdot CN$, **„Benzoacetodinitril"** *(S. 681).* Geschwindigkeit der Abspaltung von Ammoniak durch verd. Schwefelsäure, Essigsäure und Oxalsäure bei 20° und 50°: v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 38. Benzoacetodinitril liefert mit Hydrazinhydrat in Alkohol bei 150—200° 5-Imino-3-phenyl-pyrazolin (v. M., *J. pr.* [2] **90**, 8). Kondensiert sich mit Ketonen zu Derivaten von Dihydropyridin (v. M., *J. pr.* [2] **92**, 175). Benzoacetodinitril liefert bei Umsetzung mit Ameisensäureester und Kaliumäthylat in Alkohol + Äther und nachfolgendem Behandeln mit verd. Salzsäure β-Formylimino-β-phenyl-propionsäurenitril (?) (v. M., *J. pr.* [2] **90**, 13)[1]; unter den gleichen Bedingungen erhält man mit Oxalsäurediäthylester β-Äthoxalylimino-β-phenyl-propionsäurenitril (?) und β-Oxalimino-β-phenyl-propionsäureamid (?) (v. M., *J. pr.* [2] **90**, 18)[1], mit Phenoxyessigsäureäthylester die α- und die β-Form des β-Phenoxyacetimino-β-phenylpropionsäurenitrils (v. M., *J. pr.* [2] **90**, 16)[1]. Beim Erhitzen mit Milchsäure und Alkohol im Einschlußrohr auf 150° entsteht 2-Methyl-5-phenyl-4-cyan-pyrrolon-(3); analog verläuft die Reaktion mit Mandelsäure (v. M., *J. pr.* [2] **90**, 51, 48). Beim Erhitzen mit essigsaurem Anilin in Alkohol auf 120—130° im Einschlußrohr erhält man β-Phenylimino-β-phenylpropionsäurenitril (v. M., *J. pr.* [2] **92**, 191). Benzoacetodinitril liefert beim Erhitzen mit 2-Amino-benzaldehyd und Alkohol auf 180° 2-Phenyl-3-cyan-chinolin; analog verlaufen die Reaktionen mit 2-Amino-acetophenon in Eisessig bezw. mit 2-Amino-phenylglyoxylsäure in alkalisch-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Zinkchlorid (v. M., *J. pr.* [2] **90**, 28, 25, 23).

β-Formylimino-β-phenyl-propionsäurenitril bezw. **β-Formylamino-β-phenylacrylsäurenitril (?)** $C_{10}H_8ON_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot CHO)\cdot CH_2\cdot CN$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH\cdot CHO):CH\cdot CN$ (?)[1]. *B.* Aus Benzoacetodinitril, Ameisensäureester und Kaliumäthylat in Alkohol + Äther (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 13). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Nadeln. F: 106°. — Geht durch Aufnahme von Wasser in β-Formylimino-β-phenyl-propionsäureamid (?) über. Das Kaliumsalz liefert mit Methyljodid eine Verbindung $C_{11}H_{10}ON_2$ (F: 84°).

β-Äthoxalylimino-β-phenyl-propionsäurenitril bezw. **β-Äthoxalylamino-β-phenylacrylsäurenitril (?)** $C_{13}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CN$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot CN$ (?)[1]. *B.* Aus Benzoacetodinitril, Oxalsäurediäthylester und Kaliumäthylat in Alkohol + Äther (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 19). — F: 90°. — Beim Behandeln mit Ammoniak in äther. Lösung entsteht das Amid des β-Oxalimino-β-phenyl-propionsäurenitrils (?).

[1]) Zur Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] veröffentlichte Arbeit von BENARY, HOSENFELD, *B.* **55**, 3417.

Amid des β-Oxalimino-β-phenyl-propionsäurenitrils bezw. Amid des β-Oxalamino-β-phenyl-acrylsäurenitrils (?) $C_{11}H_9O_2N_3$ = $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CN$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2):CH \cdot CN$ (?)[1]. *B.* Man leitet Ammoniak in eine äther. Lösung von β-Äthoxalylimino-β-phenyl-propionsäurenitril (?) ein (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 19). — Nadeln. F: 199° (Zers.).

β-Phenoxyacetimino-β-phenyl-propionsäurenitril bezw. β-Phenoxyacetamino-β-phenyl-acrylsäurenitril $C_{17}H_{14}O_2N_2$ = $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CN$ bezw. $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CN$[1]). *B.* Die α-Form entsteht in geringer Menge neben der β-Form beim Behandeln von Benzoacetodinitril mit Phenoxyessigsäureäthylester und Kaliumäthylat in Äther (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 16). — α-Form. F: 95° (BENARY, HOSENFELD, *B.* **55**, 3421). Löslich in Wasser (v. M.). — β-Form. Krystalle (aus Alkohol). F: 114°; unlöslich in Wasser (v. M.). — Verdünnte Salzsäure verseift die α-Form leicht, die β-Form schwerer unter Bildung von Phenoxyessigsäure (v. M.). Die β-Form liefert mit Benzoldiazoniumchlorid β-Phenoxyacetimino-α-benzolazo-hydrozimtsäurenitril (?) [$C_6H_5 \cdot C(:N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5) \cdot CH(CN) \cdot N_2 \cdot C_6H_5$ (?), Syst. No. 2049]; die α-Form reagiert mit Benzoldiazoniumchlorid nicht (BENARY, HOSENFELD, *B.* **55**, 3418, 3421; vgl. v. M., *J. pr.* [2] **90**, 16).

2-Chlor-benzoylessigsäureäthylester $C_{11}H_{11}O_3Cl$ = $C_6H_4Cl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Chlor-benzoylchlorid, Acetessigester und Natriumäthylat in Alkohol entsteht das Natriumsalz des α-[2-Chlor-benzoyl]-acetessigsäureäthylesters, das beim Erwärmen mit verd. Ammoniak und Ammoniumchlorid 2-Chlor-benzoylessigsäureäthylester liefert (THORP, BRUNSKILL, *Am. Soc.* **37**, 1259). — Aromatisch riechende gelbliche Flüssigkeit. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr wenig in Wasser. — Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum unter 30 mm Druck. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht 2-Chlor-acetophenon.

2-Chlor-benzoylessigsäurenitril, 2-Chlor-ω-cyan-acetophenon C_9H_6ONCl = $C_6H_4Cl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus 2-Chlor-benzoacetodinitril beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 181). — Würfelähnliche Krystalle (aus Alkohol). F: 101°.

β-Imino-β-[2-chlor-phenyl]-propionsäurenitril bezw. β-Amino-β-[2-chlor-phenyl]-acrylsäurenitril $C_9H_7N_2Cl$ = $C_6H_4Cl \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CN$ bezw. $C_6H_4Cl \cdot C(NH_2):CH \cdot CN$, **„2-Chlor-benzoacetodinitril"**. *B.* Man kocht 2-Chlor-benzonitril mit Acetonitril und Natrium in Benzol (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 180). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 106° bis 107°. Ziemlich leicht löslich in Äther, Benzol, Aceton und heißem Alkohol, sehr wenig in Wasser. — 2 Mol 2-Chlor-benzoacetodinitril liefern mit 1 Mol Benzaldehyd und 1 Mol alkoh. Salzsäure 4-Phenyl-2.6-bis-[2-chlor-phenyl]-3.5-dicyan-1.4-dihydro-pyridin. Bei Einw. von essigsaurem Phenylhydrazin in Alkohol erhält man 5-Imino-1-phenyl-3-[2-chlor-phenyl]-pyrazolin.

3-Chlor-benzoylessigsäurenitril, 3-Chlor-ω-cyan-acetophenon C_9H_6ONCl = $C_6H_4Cl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus 3-Chlor-benzoacetodinitril beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 182). — Blättchen. F: 81°.

β-Imino-β-[3-chlor-phenyl]-propionsäurenitril bezw. β-Amino-β-[3-chlor-phenyl]-acrylsäurenitril $C_9H_7N_2Cl$ = $C_6H_4Cl \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CN$ bezw. $C_6H_4Cl \cdot C(NH_2):CH \cdot CN$, **„3-Chlor-benzoacetodinitril"**. *B.* Man kocht 3-Chlor-benzonitril mit Acetonitril und Natrium in Benzol (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 182). — Prismen. F: 86°.

4-Chlor-benzoylessigsäure $C_9H_7O_3Cl$ = $C_6H_4Cl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen von 4-Chlor-benzoylessigsäureäthylester mit Kalilauge bei Zimmertemperatur (THORP, BRUNSKILL, *Am. Soc.* **37**, 1262). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). Schmilzt bei sehr schnellem Erhitzen bei 232°. Sehr wenig löslich in Wasser, schwer in Benzol und Ligroin, leicht in Alkohol und Äther. — Beim Erhitzen entsteht 4-Chlor-acetophenon.

4-Chlor-benzoylessigsäureäthylester $C_{11}H_{11}O_3Cl$ = $C_6H_4Cl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man stellt aus 4-Chlor-benzoylchlorid und Natrium-acetessigester in Alkohol + Äther das Natriumsalz des α-[4-Chlor-benzoyl]-acetessigsäureäthylesters dar und zerlegt es durch Erwärmen mit Ammoniumchlorid und verd. Ammoniak (THORP, BRUNSKILL, *Am. Soc.* **37**, 1261). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 38°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin. — $KC_{11}H_{10}O_3Cl$. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 265° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

4-Chlor-benzoylessigsäurenitril, 4-Chlor-ω-cyan-acetophenon C_9H_6ONCl = $C_6H_4Cl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus 4-Chlor-benzoacetodinitril beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 182). — Gelbliche Nadeln. F: 127°.

[1]) Vgl. S. 322 Anm.

β-Imino-β-[4-chlor-phenyl]-propionsäurenitril bezw. **β-Amino-β-[4-chlor-phenyl]-acrylsäurenitril** $C_9H_7N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CN$ bezw. $C_6H_4Cl\cdot C(NH_2):CH\cdot CN$, **„4-Chlor-benzoacetodinitril"**. *B.* Man kocht 4-Chlor-benzonitril mit Acetonitril und Natrium in Benzol (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 182). — Gelbliche Nadeln. F: 144°.

4-Brom-benzoylessigsäureäthylester $C_{11}H_{11}O_3Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man stellt aus 4-Brom-benzoylchlorid und Natrium-acetessigester in Äther + Alkohol das Natriumsalz des α-[4-Brom-benzoyl]-acetessigsäureäthylesters dar und zerlegt es durch Erwärmen mit Ammoniumchlorid und verd. Ammoniak (HALE, THORP, *Am. Soc.* **35**, 270). — Schwach riechendes gelbliches Öl. — Zersetzt sich bei der Destillation unter 5 mm Druck. — Gibt in sehr verdünnter alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ eine tiefrote Färbung.

2-Nitro-benzoylessigsäure $C_9H_7O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 681)*. {Läßt sich durch Erwärmen mit ... *C.* **1908** II, 920}; PERKIN bei DUFF, *Soc.* **105**, 2182; P., ROBINSON, *Soc.* **105**, 2379 Anm.).

3-Nitro-benzoylessigsäure (?) $C_9H_7O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (?). *B.* Eine Verbindung, der vermutlich diese Konstitution zukommt, entsteht neben anderen Produkten beim Erwärmen der höherschmelzenden Form des 3-Nitro-zimtsäuredibromids mit Sodalösung auf dem Wasserbad (REICH, *C.* **1918** II, 23). — Krystalle (aus Wasser). F: ca. 150° (Zers.).

Thiobenzoyl-essigsäure bezw. **β-Mercapto-zimtsäure** $C_9H_8O_2S = C_6H_5\cdot CS\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5\cdot C(SH):CH\cdot CO_2H$. *B.* Bei Einw. von Natronlauge auf β-Guanylmercaptozimtsäure (S. 134) (E. FISCHER, BRIEGER, *B.* **47**, 2473). — Gelbliche Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). Färbt sich bei 98° violett und schmilzt bei 110° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in kaltem Wasser, sehr wenig in Petroläther. — Zersetzt sich langsam beim Aufbewahren oder beim Kochen mit Wasser. Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure Benzoesäure. Beim Schütteln einer Lösung in Schwefelkohlenstoff mit Jod und einer geringen Menge Wasser entsteht Bis-[α-phenyl-β-carboxy-vinyl]-disulfid. Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur β-Mercapto-β-phenyl-propionsäure. — Die wäßr. Suspension gibt auf Zusatz von wenig Ammoniak und sehr wenig Eisenchlorid eine intensive blaue bis braune Färbung.

Benzoyldithioessigsäure $C_9H_8OS_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CS\cdot SH$ ist desmotrop mit [β.β-Dimercapto-vinyl]-phenyl-keton $C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C(SH)_2$ (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 373).

2. ***α-Oxo-β-phenyl-propionsäure, Phenylbrenztraubensäure, α-Oxo-hydrozimtsäure*** bezw. ***α-Oxy-β-phenyl-acrylsäure, α-Oxy-zimtsäure*** $C_9H_8O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5\cdot CH:C(OH)\cdot CO_2H$ *(S. 682)*. In der freien Säure und anscheinend auch in ihren Estern liegt im wesentlichen die Enolform, in den Salzen die Ketoform vor (BOUGAULT, HEMMERLÉ, *C. r.* **160**, 100; H., *A. ch.* [9] 7, 238). — *B.* Aus β-Phenyl-glycerinsäure (F: 141°) beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure oder beim Erwärmen mit konz. Salzsäure (DIECKMANN, *B.* **43**, 1034). Man verseift Phenyl-äthoxalyl-essigsäureamid mit verd. Natronlauge (BOU., *C.* **1915** I, 671). Bei Einw. von Wasser auf 2.4.5-Trioxo-3-phenyl-tetrahydrofuran (BOU., *C. r.* **162**, 761). — *Darst.* {Man kocht 100 g Phenylcyanbrenztraubensäureester ... (ERL., ARBENZ, *A.* **333**, 228}; vgl. BISTRZYCKI, MAURON, *B.* **43**, 2884; BOU., *J. Pharm. Chim.* [7] 10, 302; H., *A. ch.* [9] 7, 231). — F: 157° (H., *A. ch.* [9] 7, 234). 100 cm³ Äther lösen bei Zimmertemperatur ca. 19 g (H.). Eine wäßr. Lösung des Natriumsalzes gibt beim Ansäuern mit Salzsäure erst nach einiger Zeit einen Niederschlag der freien Säure (BOU., H.; H., *A. ch.* [9] 7, 239). Eine frisch dargestellte Lösung der Phenylbrenztraubensäure in Kaliumbicarbonat-Lösung gibt beim Ansäuern mit Essigsäure einen Niederschlag der freien Säure, der sich nach einiger Zeit wieder auflöst (BOU., H.; H., *A. ch.* [9] 7, 239). — Läßt sich unter Petroläther oder in Form des Natriumsalzes unverändert aufbewahren (H., *A. ch.* [9] 7, 236). Oxydiert sich leicht an der Luft unter Bildung von Benzaldehyd, Benzoesäure und Oxalsäure (H., *A. ch.* [9] 7, 234). Eine frisch bereitete Lösung der Phenylbrenztraubensäure in Kaliumbicarbonat-Lösung entfärbt Permanganat viel stärker als eine 24 Stdn. alte Lösung (BOU., H.; H., *A. ch.* [9] 7, 239). Reduziert siedende FEHLINGsche Lösung und NESSLERs Reagens (H., *A. ch.* [9] 7, 236). Bei Einw. von verd. Natronlauge erhält man eine geringe Menge α-Oxy-α'-oxo-β-phenyl-α-benzyl-glutarsäure (H., *C. r.* **162**, 758; *A. ch.* [9] 7, 249). Gibt mit Natriumsulfit eine wasserlösliche und gegen kalte verdünnte Salzsäure ziemlich beständige Verbindung (H., *A. ch.* [9] 7, 237). Liefert mit Toluol und konz. Schwefelsäure in der Kälte Di-p-tolyl-benzyl-essigsäure; reagiert analog mit Äthylbenzol, o-Xylol (BI., M., *B.* **43**, 2885) und Anisol (LAMONI, bei BI., M.). Beim Erhitzen mit Formaldehyd und Salzsäure entsteht 4.5-Dioxo-3-phenyl-tetrahydrofuran (Syst. No. 2479) (H., *A. ch.* [9] 7, 269). Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid α-Acetoxy-zimtsäure (D.; BOU., H.; H.,

A. ch. [9] 7, 246). Lösungen der Salze geben mit Semicarbazid und Salzsäure das Semicarbazon, die freie Säure reagiert nicht mit Semicarbazid (Bou., H.; H., *A. ch.* [9] 7, 240). — Phenylbrenztraubensäure entwickelt mit Hefe CO_2 (Neuberg, Karczag, *Bio. Z.* 37, 174). Wird im Organismus des Menschen teilweise in Hippursäure übergeführt (Suwa, *H.* 72, 118). Das Ammoniumsalz liefert bei Durchblutung der überlebenden Leber opt.-akt. Phenylalanin (Embden, Schmitz, *Bio. Z.* 29, 425; 38, 403; vgl. a. E., Baldes, *Bio. Z.* 55, 304). — $NaC_9H_7O_3 + H_2O$. Unlöslich in Alkohol; das Krystallwasser entweicht nicht beim Erhitzen auf 100°; ist an der Luft beständig (H., *A. ch.* [9] 7, 232, 242).

α-Carboxyimino-β-phenyl-propionsäure bezw. **α-Carboxyamino-β-phenyl-acrylsäure** $C_{10}H_9O_4N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot CO_2H)\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5\cdot CH:C(NH\cdot CO_2H)\cdot CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz dieser Säure entsteht neben ihrem Diäthylester aus Carbäthoxy-aminoessigsäureäthylester, Benzaldehyd und Natrium in Äther unter Kühlung (Rosenmund, Dornsaft, *B.* 52, 1742). — Krystalle (aus Wasser). F: 197—198° (Zers.). Löslich in Alkohol.

α-Oximino-β-phenyl-propionsäure, Phenylbrenztraubensäureoxim $C_9H_9O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$ *(S. 684)*. *B.* Man kocht Phenylbrenztraubensäure-äthylesteroxim mit 20%iger Kalilauge (Hall, Hynes, Lapworth, *Soc.* 107, 136). Aus Benzylmalonsäure und Natriumnitrit in wäßr. Lösung in einer Druckflasche (Kletz, Lapworth, *Soc.* 107, 1264). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 155° (Zers.) (Kl., L.), 163° (Hicks, *Soc.* 113, 556). Zersetzt sich bei ca. 167° (Wolff, *A.* 399, 314). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5,7\times10^{-3}$ (durch Leitfähigkeits-Messung bestimmt) (Hi.). — Geht beim Kochen mit Formaldehyd und konz. Salzsäure in 4.5-Dioxo-3-phenyl-tetrahydrofuran über (H., H., L.). Liefert mit Jod und Sodalösung Dibenzylfuroxan (Syst. No. 4496) und Benzylcyanid (Bougault, *C. r.* 165, 592; *Bl.* [4] 25, 385). — Das Natriumsalz zersetzt sich in kurzer Zeit unter Bildung von Benzylcyanid (K., L.).

Phenylbrenztraubensäuresemicarbazon $C_{10}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Zur Bildung s. Bougault, Hemmerlé, *C. r.* 160, 101; H., *A. ch.* [9] 7, 240. — F: 180° (Zers.) (B., *A. ch.* [9] 5, 329). — Gibt bei Einw. von verd. Natronlauge 3.5-Dioxy-6-benzyl-1.2.4-triazin (Syst. No. 3888) (B., *C. r.* 159, 83; *A. ch.* [9] 5, 329). Liefert mit Jod und Sodalösung die Verbindung $C_9H_9ON_3$ (s. u.) (B., *C. r.* 163, 237; *Bl.* [4] 21, 183; 25, 385). Bei Einw. von Jod auf die Lösung in Soda und Natronlauge erhält man die bei 162—163° und bei 110—111° schmelzenden α-Jod-zimtsäuren (B., *C. r.* 163, 364; *Bl.* [4] 21, 247; Stoermer, Kirchner, *B.* 53, 1295) neben der Verbindung $C_9H_9ON_3$ und Phenylessigsäure (St., K.).

Verbindung $C_9H_9ON_3$. Zur Konstitution vgl. Bougault, Popovici, *C. r.* 189, 187. *B.* s. o. — Krystalle (aus salzsaurer Lösung mit Soda gefällt). F: 156°; in kaltem Wasser zu etwa 0,3% löslich; löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Chloroform, Petroläther und Benzol; löslich in Salzsäure (Bougault, *C. r.* 163, 237, 305; *Bl.* [4] 21, 184; 25, 385). — Wird in Natronlauge durch Jod-Kaliumjodid-Lösung zu Phenylessigsäure oxydiert. Beim Erhitzen mit Salzsäure im Einschlußrohr auf 100° erhält man Phenylessigsäure. — $C_9H_9ON_3 + HCl$. Prismen. F: 170°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

Phenylbrenztraubensäure-methylsemicarbazon $C_{11}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 3.5-Dioxo-4-methyl-6-benzyl-tetrahydro-1.2.4-triazin (Syst. No. 3888) mit Sodalösung (Bougault, *C. r.* 160, 625; *A. ch.* [9] 5, 335). Aus 4-Methyl-semicarbazid und Phenylbrenztraubensäure (B.). — F: 194°. — Zerfällt bei Einw. von kalter konzentrierter Salzsäure in Phenylbrenztraubensäure und 4-Methyl-semicarbazid.

Phenylbrenztraubensäure-äthylsemicarbazon $C_{12}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 3.5-Dioxo-4-äthyl-6-benzyl-tetrahydro-1.2.4-triazin (Syst. No. 3888) mit Sodalösung (Bougault, *C. r.* 160, 626; *A. ch.* [9] 5, 337). Aus 4-Äthyl-semicarbazid und Phenylbrenztraubensäure (B.). — F: 141°. — Zerfällt bei Einw. von kalter konzentrierter Salzsäure in 4-Äthyl-semicarbazid und Phenylbrenztraubensäure.

Phenylbrenztraubensäuremethylester $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man kocht das Natriumsalz der Phenylbrenztraubensäure mit Methanol und Schwefelsäure (Hemmerlé, *A. ch.* [9] 7, 245). Beim Erhitzen von 2.4.5-Trioxo-3-phenyl-tetrahydrofuran mit Methanol auf 100° (Bougault, *C. r.* 162, 761). — Nadeln. F: 75° (H., *C. r.* 162, 758; *A. ch.* [9] 7, 246). Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser (H., *A. ch.* [9] 7, 246). — Oxydiert sich sehr leicht an der Luft unter Bildung von Benzaldehyd (H., *A. ch.* [9] 7, 246). Verhält sich gegen Alkalien wie der Äthylester (H.).

Phenylbrenztraubensäure-methylester-semicarbazon $C_{11}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. F: 196° (Bougault, *C. r.* 162, 761).

Phenylbrenztraubensäureäthylester $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man kocht das Natriumsalz der Phenylbrenztraubensäure mit Alkohol und Schwefelsäure (HEMMERLÉ, *A. ch.* [9] 7, 245). Beim Erhitzen von 2.4.5-Trioxo-3-phenyl-tetrahydrofuran mit Alkohol auf 100° (BOUGAULT, *C. r.* 162, 761). — Nadeln. F: 45° (H., *C. r.* 162, 758; *A. ch.* [9] 7, 246). Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser (H., *A. ch.* [9] 7, 246). — Oxydiert sich sehr leicht an der Luft unter Bildung von Benzaldehyd (H., *A. ch.* [9] 7, 246). Beim Kochen mit Natronlauge oder bei Einw. von Ammoniak entsteht α-Oxy-α'-oxo-β-phenyl-α-benzyl-glutarsäure; bei Einw. von Natronlauge in der Kälte oder von siedender $KHCO_3$-Lösung erhält man außerdem noch 4.5-Dioxo-3-phenyl-2-benzyl-tetrahydrofuran-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. No. 2620) (H., *C. r.* 162, 758; *A. ch.* [9] 7, 248, 254).

α-Carbäthoxyimino-β-phenyl-propionsäureäthylester bezw. α-Carbäthoxyamino-β-phenyl-acrylsäureäthylester $C_{14}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH:C(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. bei α-Carboxyimino-β-phenyl-propionsäure (S. 325). — Nadeln (aus Methanol). F: 106—107° (Zers.) (ROSENMUND, DORNSAFT, *B.* 52, 1743). Unlöslich in Wasser.

α-Oximino-β-phenyl-propionsäureäthylester, Phenylbrenztraubensäure-äthylester-oxim $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 684)*. *B.* Aus α-Benzylacetessigsäureäthylester und 1 Mol Nitrosylschwefelsäure in stark schwefelsaurer Lösung bei ca. 15° (HALL, HYNES, LAPWORTH, *Soc.* 107, 135).

Phenylbrenztraubensäure-äthylester-semicarbazon $C_{12}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. F: 167° (BOUGAULT, *C. r.* 162, 761).

Phenylbrenztraubensäure-allylester-semicarbazon $C_{13}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. F: 145° (BOUGAULT, *C. r.* 162, 761).

Phenylbrenztraubensäure-cyclohexylester-semicarbazon $C_{16}H_{21}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_6H_{11}$. F: 145° (BOUGAULT, *C. r.* 162, 761).

[α-Oximino-β-phenyl-propionyloxy]-essigsäure $C_{11}H_{11}O_5N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.4-Dioxo-3-benzyl-tetrahydrofuran bei Einw. von warmer Natriumnitrit-Lösung und folgendem Ansäuern (WOLFF, *A.* 399, 313). — Krystalle (aus Wasser). F: 146°. — Liefert mit Natronlauge α-Oximino-β-phenyl-propionsäure, mit Ammoniak α-Oximino-β-phenyl-propionsäureamid. — Mit blauer Farbe löslich in konz. Salpetersäure.

Phenylbrenztraubensäureamid $C_9H_9O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 2.4.5-Trioxo-3-phenyl-tetrahydrofuran und Ammoniak (BOUGAULT, *C. r.* 162, 762). — F: 190°. Löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Äther, Benzol und Wasser.

α-Oximino-β-phenyl-propionsäureamid, Oxim des Phenylbrenztraubensäureamids $C_9H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus [α-Oximino-β-phenyl-propionyloxy]-essigsäure und Ammoniak (WOLFF, *A.* 399, 314). — Nadeln (aus Wasser). F: 147°.

3-Chlor-phenylbrenztraubensäure $C_9H_7O_3Cl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Man kocht 2-Phenyl-4-[3-chlor-benzal]-oxazolon-(5) (Syst. No. 4284) mit 30%iger Natronlauge (FLATOW, *H.* 64, 386). Findet sich im Harn von Kaninchen nach dem Verfüttern von α-Amino-β-[3-chlor-phenyl]-propionsäure (F., *H.* 64, 384). — Krystalle. — Verhalten beim Verfüttern an Kaninchen: F. — Gibt mit Eisenchlorid eine intensive blaugrüne Färbung. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 159° (F., *H.* 64, 385).

4-Chlor-phenylbrenztraubensäure $C_9H_7O_3Cl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt α-Benzamino-β-[4-chlor-phenyl]-acrylsäure mit 2 Mol 10%iger Natronlauge (FRIEDMANN, MAASE, *Bio. Z.* 27, 105). — Nadeln und Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 191° (Zers.). Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Alkohol und Äther, schwer in Chloroform, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Wasser. — Nach dem Verfüttern an Hunde tritt im Harn 4-Chlor-phenacetursäure auf (FR., M., *Bio. Z.* 27, 111). — Die Lösung in Alkohol wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt.

α-Benzimino-β-[4-chlor-phenyl]-propionsäure bezw. α-Benzamino-β-[4-chlor-phenyl]-acrylsäure $C_{16}H_{12}O_3NCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_4Cl \cdot CH:C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von 2-Phenyl-4-[4-chlor-benzal]-oxazolon-(5) (Syst. No. 4284) mit 5%iger Kalilauge (FRIEDMANN, MAASE, *Bio. Z.* 27, 102). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 216° (unkorr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Alkohol, schwer in Wasser, Petroläther, Äther und Benzol.

Phenylthioacetyl-ameisensäure bezw. α-Mercapto-β-phenyl-acrylsäure, α-Mercapto-zimtsäure $C_9H_8O_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH:C(SH) \cdot CO_2H$ *(S. 685)*. Schwach riechende, orangefarbene Nadeln (E. FISCHER, BRIEGER, *B.* 47, 2474).

3. *β-Oxo-α-phenyl-propionsäure, Phenyl-formyl-essigsäure* bezw. *β-Oxy-α-phenyl-acrylsäure, Phenyl-oxymethylen-essigsäure* $C_9H_8O_3$ = OHC·CH(C_6H_5)·CO_2H bezw. HO·CH:C(C_6H_5)·CO_2H.

β.β-Diäthoxy-α-phenyl-propionsäure $C_{13}H_{18}O_4$ = (C_2H_5·O)$_2$CH·CH(C_6H_5)·CO_2H. *B.* Beim Kochen von β.β-Diäthoxy-α-phenyl-propionsäureäthylester mit alkoh. Natronlauge (WISLICENUS, BILHUBER, *B.* **51**, 1369). — Tafeln (aus Benzol). F: 139° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. — Gibt beim Erhitzen auf 145° Äthyl-styryl-äther.

Phenyl-formyl-essigsäuremethylester bezw. **Phenyl-oxymethylen-essigsäure-methylester** $C_{10}H_{10}O_3$ = OHC·CH(C_6H_5)·CO_2·CH_3 bezw. HO·CH:C(C_6H_5)·CO_2·CH_3 *(S. 686)*. Die α-Form und die β-Form liegen in der frisch bereiteten methylalkoholischen oder alkoholischen Lösung im wesentlichen als Enole vor (Bromtitration) (WISLICENUS, *A.* **413**, 208, 222; DIECKMANN, *B.* **50**, 1375, 1382); die unterkühlte Schmelze der α-Form enthält bei Zimmertemperatur ca. 87% Enol (D.).

α-Form *(S. 686)*. *B.* {Bei der Einw. von metallischem Natrium ... (Bö., Dissert. [Würzburg 1899], S. 34}; vgl. a. WISLICENUS, *A.* **413**, 229, 242). Entsteht aus der β-Form beim Destillieren (W., *A.* **413**, 238) sowie beim Schütteln mit Petroläther oder Wasser (W., *A.* **413**, 245). — Blättchen (aus Petroläther). F: 40—41° (W., *A.* **413**, 231). Der Schmelzpunkt wird durch Anwesenheit von Alkalien nur in geringem Grade beeinflußt (DIECKMANN, *B.* **50**, 1375). Kp_{12}: 123—125° (W., *A.* **413**, 231). Ist bei Zimmertemperatur im Vakuum flüchtig (W., *A.* **413**, 243). {Absorbiert ziemlich stark elektrische Wellen (Bö., Dissert., S. 21}; vgl. a. W., *A.* **413**, 232). In Methanol schwerer löslich als die β-Form, fast unlöslich in Wasser (W.). — Ist bei Abwesenheit von Luft beständig; zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft langsam (W., *A.* **413**, 232, 244). Gibt bei Reduktion mit Aluminiumamalgam in feuchtem Äther Tropasäuremethylester (WISLICENUS, BILHUBER, *B.* **51**, 1237; Chem. Werke Grenzach, D. R. P. 302737; *C.* **1918** I, 396; *Frdl.* **13**, 278). Liefert mit Phosphorpentachlorid β.β-Dichlor-α-phenyl-propionsäuremethylester (W., B., *B.* **51**, 1370). Reagiert in methylalkoholischer Lösung mit Kupferacetat sofort unter Bildung des Kupfersalzes (W., *A.* **413**, 244). Liefert mit Methanol und Alkohol Additionsverbindungen (Additionsverbindung mit Methanol s. u.) (W., *A.* **413**, 238; D., *B.* **50**, 1376). Die Umsetzung mit Alkoholen verläuft bei der α-Form viel langsamer als bei der β-Form (W., *A.* **413**, 213, 240; D., *B.* **50**, 1377); sie wird durch Salzsäure sehr beschleunigt (D.). Bei Einw. von 1 Mol Anilin entsteht β-Anilino-α-phenyl-acrylsäuremethylester (W., *A.* **413**, 248). Reagiert mit Phenylisocyanat viel schneller als die β-Form (W., *A.* **413**, 247). — Die blauviolette Färbung mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung wird bei Zusatz von Natriumacetat-Lösung rotviolett oder rot (W., *A.* **413**, 231). Gibt mit fuchsinschwefliger Säure erst nach einiger Zeit eine violette Färbung (W., *A.* **413**, 246). — Das Phenylhydrazon des Phenyl-formyl-essigsäuremethylesters schmilzt bei 116—117° (W., *A.* **413**, 250).

Na$C_{10}H_9O_3$. Unlöslich in Äther und Petroläther (WISLICENUS, *A.* **413**, 232). Gibt in wäßr. Lösung mit einer geringen Menge Eisenchlorid eine rote, mit einer größeren Menge Eisenchlorid eine blauviolette Färbung. Krystallisiert aus Essigester in Nadeln, die anscheinend 1/2 Mol Essigester enthalten und bei 120—123° schmelzen. — Cu($C_{10}H_9O_3$)$_2$. Dunkelgrünes Krystallpulver (aus Benzol) (W.). Absorbiert beim Aufbewahren in Methanoldampf 2 Mol Methanol. Wird bei 190° braun; schmilzt bei 194—196° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol. — CH_3·O·Cu·O·CH:C(C_6H_5)·CO_2·CH_3. Zersetzt sich bei 204° (W.). — C_2H_5·O·Cu·O·CH:C(C_6H_5)·CO_2·CH_3. Blaue Tafeln (W.).

b) β-Form [von DIECKMANN (*B.* **50**, 1375) γ-Form genannt] *(S. 686)*. Blättchen (aus Benzol). F: 91—93° (WISLICENUS, *A.* **413**, 237), 105° (bei Ausschluß von Alkali, in Schmelzröhrchen aus Jenaer Glas) (DIECKMANN, *B.* **50**, 1375). Ist bei Zimmertemperatur im Vakuum nicht flüchtig (W., *A.* **413**, 243). Ist in Methanol viel leichter und in Petroläther viel schwerer löslich als die α-Form; löslich in ca. 120 Tln. Wasser (W., *A.* **413**, 238). — Geht beim Destillieren (W., *A.* **413**, 238) sowie beim Schütteln mit Petroläther oder Wasser in die α-Form über (W., *A.* **413**, 245). Reagiert in methylalkoholischer Lösung nur langsam mit Kupferacetat unter Bildung des Kupfersalzes (W., *A.* **413**, 244). Liefert mit Methanol die gleiche Additionsverbindung wie die α-Form (s. u.) (W., *A.* **413**, 238); die Anlagerung von Alkoholen wird durch Salzsäure und durch Natriumalkoholat beschleunigt (D.). Reagiert mit Phenylisocyanat viel langsamer als die α-Form (W., *A.* **413**, 248). Gibt mit fuchsinschwefliger Säure in kurzer Zeit eine violette Färbung (W., *A.* **413**, 246).

β-Oxy-β-methoxy-α-phenyl-propionsäuremethylester (?), Additionsverbindung aus Phenyl-formyl-essigsäuremethylester und Methanol $C_{11}H_{14}O_4$ = (CH_3·O)(HO)CH·CH(C_6H_5)·CO_2·CH_3 (?). *B.* Bei Einw. von Methanol auf die α-Form, schneller bei Einw. von Methanol auf die β-Form des Phenyl-formyl-essigsäuremethylesters bei Zimmertemperatur (WISLICENUS, *A.* **413**, 238). Geschwindigkeit der Bildung in methylalkoholischer Salzsäure: DIECKMANN, *B.* **50**, 1383. — Nadeln (aus Benzol). F: 96—97° (W.). — Zerfällt beim Auf-

bewahren an der Luft in Methanol und die α-Form des Phenyl-formyl-essigsäuremethylesters (W.). Nimmt in frisch bereiteter alkoh. Lösung kein Brom auf, beim Aufbewahren einer Lösung in verd. Alkohol, Benzol oder Eisessig tritt allmählich teilweiser Zerfall unter Bildung der Enolform ein (D., *B.* **50**, 1376; vgl. W., *A.* **413**, 223). — Beim Versetzen einer Lösung in Alkohol mit Eisenchlorid-Lösung tritt erst nach einiger Zeit eine blauviolette Färbung auf (W.).

β.β-Dimethoxy-α-phenyl-propionsäuremethylester $C_{12}H_{16}O_4 = (CH_3\cdot O)_2CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus β.β-Dichlor-α-phenyl-propionsäuremethylester und Natriummethylat in Methanol (Wislicenus, Bilhuber, *B.* **51**, 1371). — F: 46—47°. Kp₁₃: 135° bis 142°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther und kaltem Wasser.

Phenyl-formyl-essigsäureäthylester bezw. Phenyl-oxymethylen-essigsäureäthylester $C_{11}H_{12}O_3 = OHC\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $HO\cdot CH{:}C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 687).*

Konstitution. Die frisch bereitete alkoh. Lösung der α-Form enthält nach K. H. Meyer (*B.* **45**, 2863) ca. 76%, nach Dieckmann (*B.* **50**, 1382) ca. 90% Enol (Bromtitration). Nach dem Erhitzen auf 130° und folgendem schnellem Abkühlen betrug der Enolgehalt ca. 80% und stieg dann bei Zimmertemperatur allmählich wieder auf 90% (D., *B.* **50**, 1376). — Die β-Form, für die sehr schwankende Schmelzpunkte angegeben werden, wurde als Gemisch oder lockere Molekularverbindung von α-Form mit γ-Form aufgefaßt (Börner, Dissertation [Würzburg 1899], S. 16, 68; Wislicenus, *A.* **389**, 269; Mey., *B.* **45**, 2863; Scheiber, Herold, *A.* **405**, 309). Nach D. (*B.* **49**, 2214; **50**, 1375) ist sie wahrscheinlich als γ-Form anzusehen, deren Eigenschaften durch einen geringen Gehalt an Alkali modifiziert sind; das gleiche gilt auch für das Präparat von Michael (W., *A.* **389**, 269; D.). — Die γ-Form besteht aus fast reinem Enol (Mey., *B.* **45**, 2863; Sch., H., *A.* **405**, 309; D., *B.* **50**, 1378, 1382). Sie ist stereoisomer mit dem in der α-Form vorliegenden Enol (Sch., H.; W., *A.* **413**, 226; D., *B.* **50**, 1378).

Gegenseitige Umwandlungen der drei Formen. Geschwindigkeit des Festwerdens der α-Form bei Gegenwart und Abwesenheit von Krystallkeimen: Michael, *A.* **391**, 256. Umwandlungen der 3 Formen ineinander durch Einw. verschiedener organischer Lösungsmittel: Mi., *A.* **391**, 261; Mi., Fuller, *A.* **391**, 276, 290, 301; vgl. hierzu Dieckmann, *B.* **49**, 2214. Die α-Form liefert bei Einw. von CO_2 und Wasser oder beim Schütteln mit verd. Schwefelsäure verschieden hoch schmelzende Präparate der β-Form (Wislicenus, *A.* **389**, 282); diese gehen bei kurzer Einw. von chlorwasserstoffhaltigem Chloroform (W., *A.* **389**, 283) oder beim Waschen mit oxalsäurehaltigem Äther in die γ-Form über (D., *B.* **49**, 2214). Wenn man die β-Form in Kalilauge löst, die Lösung einige Zeit unter Kühlung aufbewahrt und dann ansäuert, so entsteht die γ-Form; wird die alkal. Lösung sofort angesäuert, so erhält man Präparate von niedrigerem Schmelzpunkt (Mi., *A.* **391**, 264; vgl. a. D., *B.* **50**, 1381). Entstehung von verschieden schmelzenden Präparaten beim Ansäuern einer wäßr. Lösung der Alkalisalze mit verschiedenen Säuren: W., *A.* **389**, 272; Mi., F., *A.* **391**, 305.

Gleichgewichtslösungen. Beim Auflösen von Phenylformylessigester in organischen Lösungsmitteln stellt sich nach einiger Zeit ein Gleichgewicht zwischen Enol- und Aldoform ein (K. H. Meyer, *B.* **45**, 2864; Wislicenus, *A.* **389**, 266). Der Enolgehalt der Gleichgewichtslösung beträgt in Hexan 97%, in Wasser 20% (?), in Ameisensäure 78% und in Eisessig 87—89% (Dieckmann, *B.* **49**, 2216; **50**, 1376, 1383). In Benzol beträgt der Enolgehalt nach Mey. (*B.* **45**, 2864) 43—53%, nach D. (*B.* **49**, 2216 Anm. 2; **50**, 1383) 92—95%.

a) α-Form *(S. 687).* Kp₉: 125—126°; kann unter 2 mm Druck nicht ohne geringe Zersetzung destilliert werden (Michael, *A.* **391**, 255). Kp₁₁: 129—131° (Scheiber, Herold, *A.* **405**, 335). Schmelzpunkte von Gemischen mit der γ-Form: Mi., *A.* **406**, 139. Leicht löslich in Petroläther (Wislicenus, *A.* **389**, 280). — Bei Einw. von Luft auf die α-Form bei Zimmertemperatur erhält man Phenylglyoxylsäureäthylester und Ameisensäure (Dieckmann, *B.* **50**, 1381, 1384; vgl. Mi., *A.* **391**, 242, 258). Die gleichen Produkte erhält man bei der Ozonspaltung in Tetrachlorkohlenstoff bei —20° (Scheiber, Herold, *A.* **405**, 335) sowie bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in neutraler oder alkalischer Lösung (D., *B.* **50**, 1381). Bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in feuchtem Äther (Müller, *B.* **51**, 254; Chem. Werke Grenzach, D. R. P. 302737; *C.* **1918** I, 396; *Frdl.* **13**, 278) oder bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumchlorür in alkoh. Lösung (Ch. W. Gr.) entsteht Tropasäureäthylester. Einw. von Natrium auf die α-Form in Äther: W., *A.* **291**, 204; Mi., Fuller, *A.* **391**, 301. Die α-Form zerfällt beim Kochen mit 90%iger Essigsäure in Phenylacetaldehyd, Alkohol und Kohlensäure (D., *B.* **50**, 1382, 1386). Liefert beim Einleiten von Stickoxyden unter Kühlung eine sehr geringe Menge 4-Nitro-α-oximino-phenylessigsäureäthylester (Schmidt, Dieterle, *A.* **377**, 63). Gibt mit Phosphorpentachlorid β.β-Dichlor-α-phenyl-propionsäureäthylester (W., Bilhuber, *B.* **51**, 1367). Verhalten der Lösungen gegen Kupferacetat und Kupfersulfat: W., *A.* **389**, 289; Mi., F., *A.* **391**, 306; gegen

Silberacetat: W. In methylalkoholischer oder alkoholischer Lösung bilden sich allmählich Anlagerungsverbindungen mit dem Lösungsmittel, die in Petroläther unlöslich sind und beim Abdunsten des Alkohols wieder zerfallen (Mi., F., *A.* **391**, 275; Mi., *A.* **406**, 143; W., *A.* **413**, 211; D., *B.* **49**, 2216; **50**, 1376). Sie bilden sich aus der α-Form langsamer als aus der γ-Form (D.); ihre Bildung wird durch Chlorwasserstoff, Natriumacetat und Pyridin beschleunigt (D., *B.* **50**, 1383). Über das Gleichgewicht in alkoh. Lösungen s. Meyer, *B.* **45**, 2864; D., *B.* **50**, 1383. Phenylformylessigsäureäthylester gibt beim Erhitzen mit Resorcin und P_2O_5 in Xylol auf 160° 7-Oxy-3-phenyl-cumarin (Baker, *Soc.* **1927**, 2898; vgl. Jacobson, Ghosh, *Soc.* **107**, 1057). Liefert mit Orthoameisensäureester in siedendem Alkohol in Gegenwart von Ammoniumchlorid β.β-Diäthoxy-α-phenyl-propionsäureäthylester (W., Bi., *B.* **51**, 1369). Verhalten gegen aliphatische Amine: Mi., *A.* **391**, 267. {Die α-Form des Phenylformylessigsäureäthylesters liefert mit Phenylisocyanat das Carbanilsäurederivat $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH{:}C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1625) (W. Wi., *A.* **291**, 200)}; nach Mi. (*A.* **391**, 270) entsteht daneben in größerer Menge eine bei ca. 60° schmelzende Form dieser Verbindung. — Reagiert nur sehr langsam mit fuchsinschwefliger Säure unter Auftreten einer schwach blauvioletten Färbung (W., *A.* **389**, 287). — $NaC_{11}H_{11}O_3$. Krystallinisches, zerfließliches Pulver. Schwer löslich in heißem Ligroin (Mi., F., *A.* **391**, 301). — Kupfersalz. Vgl. hierzu Mi., F., *A.* **391**, 306. — $Fe(C_{11}H_{11}O_3)_3$. Krystalle (aus Benzol + Äther + Ligroin). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (Knorr, Schubert, *B.* **44**, 2774 Anm. 1). Die weinrote alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid oder geringere Mengen Salzsäure blauviolett gefärbt, durch überschüssige Säure aber entfärbt. — Über weitere Salze der α-Form vgl. Mi., F., *A.* **391**, 303.

b) β-Form *(S. 688)*. Schmelzpunkte von Gemischen mit der γ-Form: Michael, Fuller, *A.* **391**, 282, 299. Verschiedene Präparate der β-Form sind in Petroläther um so leichter löslich, je tiefer sie schmelzen (Wislicenus, *A.* **389**, 280). — Über Veränderungen von bei etwa 40° schmelzenden Präparaten beim Aufbewahren vgl. Mi., *A.* **391**, 262. Liefert bei der Ozonspaltung in Tetrachlorkohlenstoff bei —20° Phenylglyoxylsäureäthylester und Ameisensäure (Scheiber, Herold, *A.* **405**, 338). Liefert mit Methanol und Alkohol die gleichen Verbindungen wie die α-Form (Mi., F., *A.* **391**, 275). Verhalten gegen aliphatische Amine: Mi., *A.* **391**, 268. Zur Einw. von Phenylisocyanat vgl. a. Mi., *A.* **391**, 272. Gibt mit fuchsinschwefliger Säure rasch eine blaue Färbung (W., *A.* **389**, 287).

c) γ-Form *(S. 689)*. Tafeln (aus Chloroform + Petroläther bei Zusatz von Phenylisocyanat); F: 108—110° (Wislicenus, *A.* **389**, 278), 110° (nach dem Waschen mit oxalsäurehaltigem Äther; Röhrchen aus Jenaer Glas) (Dieckmann, *B.* **49**, 2214). Schmelzpunkte von Gemischen mit der α-Form: Michael, *A.* **406**, 139; mit der β-Form: Mi., Fuller, *A.* **391**, 282, 299. Petroläther löst bei 0° höchstens 1% (W., *A.* **389**, 280). — Ist unter Luftausschluß längere Zeit beständig (Dieckmann, *B.* **50**, 1385; vgl. Mi., *A.* **391**, 265). Bei längerem Aufbewahren an der Luft erhält man neben geringen Mengen der α-Form Phenylglyoxylsäureäthylester und Ameisensäure (D., *B.* **50**, 1385; vgl. Mi., *A.* **391**, 266). Liefert bei der Ozonspaltung in Tetrachlorkohlenstoff bei —20° Phenylglyoxylsäureäthylester und Ameisensäure (Scheiber, Herold, *A.* **405**, 337). Liefert mit Methanol und Alkohol die gleichen Verbindungen wie die α-Form (Mi., F., *A.* **391**, 275). Die γ-Form vermag kein Kupfersalz zu bilden (W., *A.* **389**, 277). Verhalten gegen aliphatische Amine: Mi., *A.* **391**, 268. Die γ-Form reagiert nach W. (*A.* **389**, 278) mit Phenylisocyanat bei Zimmertemperatur nicht; nach Mi. (*A.* **391**, 273) entsteht mit Phenylisocyanat bei 35° das Carbanilsäurederivat $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH{:}C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (F: 124—126°) (Syst. No. 1625). — Die γ-Form gibt, entgegen den Angaben von Börner (*C.* **1900** I, 122) und W. (*A.* **312**, 37), mit Eisenchlorid eine sehr vergängliche tiefblaue Färbung, wenn man sie in konzentrierter alkoholischer Lösung mit einer sehr verd. Eisenchlorid-Lösung versetzt (W., *A.* **389**, 279; Mi., *A.* **406**, 139). Gibt mit fuchsinschwefliger Säure viel rascher eine blaue Färbung als die α-Form (W., *A.* **389**, 271, 287).

β.β-Diäthoxy-α-phenyl-propionsäureäthylester $C_{15}H_{22}O_4 = (C_2H_5 \cdot O)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β.β-Dichlor-α-phenyl-propionsäureäthylester und Natriumäthylat in Alkohol auf dem Wasserbad (Wislicenus, Bilhuber, *B.* **51**, 1369). Man kocht Phenylformylessigsäureäthylester mit Orthoameisensäureäthylester und Ammoniumchlorid in Alkohol auf dem Wasserbad (W., B.). — Kp_{30}: 166—168°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Wasser.

Phenyl-formyl-essigsäurenitril, α-Formyl-benzylcyanid bezw. **Phenyl-oxymethylen-essigsäurenitril, α-Oxymethylen-benzylcyanid** $C_9H_7ON = OHC \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ bezw. $HO \cdot CH{:}C(C_6H_5) \cdot CN$ *(S. 689)*. *B.* Vgl. dazu Bodroux, *C. r.* **151**, 235; *Bl.* [4] **7**, 847, 850. — Nach bittern Mandeln riechende Blättchen (aus Wasser). F: 158°; leicht löslich in Methanol, Alkohol und Äther, sehr wenig in Benzol und Ligroin (Bo.). — Gibt beim Behandeln mit Resorcin und Phosphoroxychlorid 7-Oxy-3-phenyl-cumarin (Baker, *Soc.* **1927**, 2898; vgl. Ghosh, *Soc.* **109**, 113, 114).

4. ***2¹-Oxo-2-äthyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Acetyl-benzoesäure, Acetophenon-carbonsäure-(2)*** $C_9H_8O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 690)*. Geschwindigkeit der Veresterung mit Methanol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 15°: SUDBOROUGH, TURNER, *Soc.* **101**, 238. — Das Natriumsalz schmeckt süß (COHN, *P. C. H.* **55**, 746).

5. ***2²-Oxo-2-äthyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Carboxy-phenylacetaldehyd*** $C_9H_8O_3 = OHC\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

[β-(2-Cyan-phenyl)-äthyliden]-carbamidsäuremethylester bezw. **[2-Cyan-styryl]-carbamidsäuremethylester** $C_{11}H_{10}O_2N_2 = NC\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $NC\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Cyan-zimtsäureamid in Methanol bei Einw. von Natriumhypochlorit-Lösung auf dem Wasserbad (GABRIEL, *B.* **49**, 1611). — Nadeln. F: 175°. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser. — Gibt beim Kochen mit 20⁰/₀iger Salzsäure Isocarbostyril.

6. ***4¹-Oxo-4-äthyl-benzol-carbonsäure-(1), 4-Acetyl-benzoesäure, Acetophenon-carbonsäure-(4)*** $C_9H_8O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 694)*. *B.* Durch Oxydation von Curcumon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 178) mit kalter Kaliumpermanganat-Lösung (RUPE, STEINBACH, *B.* **43**, 3466). — F: 205°.

4-Chloracetyl-benzoesäure $C_9H_7O_3Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chloracetyl-benzonitril mit konz. Salzsäure im Rohr auf 120° (KUNCKELL, *C.* **1912** I, 136). — Weiße Flocken (aus Wasser). F: 210°.

4-Chloracetyl-benzonitril, ω-Chlor-4-cyan-acetophenon $C_9H_6ONCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Man diazotiert ω-Chlor-4-amino-acetophenon, trägt in die erhaltene Diazoniumlösung Cuprocyanid ein und erwärmt auf dem Wasserbad (KUNCKELL, *C.* **1912** I, 136). — Nadeln (aus Alkohol). F: 98—100°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Löslich in heißem Chloroform, Ligroin und Wasser.

7. ***α-Oxo-p-tolylessigsäure, p-Toluylameisensäure, p-Tolylglyoxylsäure*** $C_9H_8O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2H$ *(S. 695)*. Das Phenylhydrazon schmilzt bei 145—146° (AUWERS, *B.* **44**, 600).

Äthylester $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 695)*. *B.* Aus β-Chlor-α-p-tolyl-acrylsäureäthylester bei der Oxydation mit Permanganat in wäßr. Aceton unter Kühlung (AUWERS, *B.* **44**, 600). — Kp_{18}: 154—156°. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 94°.

Nitril, p-Toluylcyanid $C_9H_7ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CN$ *(S. 695)*. *B.* Beim Einleiten von Dicyan in ein Gemisch von Toluol und $AlCl_3$ bei 40° und nachfolgenden Zersetzen des Reaktionsprodukts mit kalter verdünnter Salzsäure (VORLÄNDER, *B.* **44**, 2460). — Gibt beim Kochen mit Kalilauge p-toluylsaures Kalium und Kaliumcyanid. Beim Erwärmen mit Anilin auf 100° entsteht p-Toluylsäure-anilid.

3. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{10}O_3$.

1. ***γ-Oxo-γ-phenyl-propan-α-carbonsäure, γ-Oxo-γ-phenyl-buttersäure, β-Benzoyl-propionsäure, Propiophenon-ω-carbonsäure*** bezw. ***γ-Oxy-γ-phenyl-β-propylen-α-carbonsäure, γ-Oxy-γ-phenyl-vinylessigsäure, γ-Oxy-styrylessigsäure*** $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5\cdot C(OH):CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 696)*. *B.* Beim Kochen von γ-Oxy-γ-phenyl-crotonsäure(?) (S. 136) mit Salzsäure oder Natronlauge (BOUGAULT, *C. r.* **156**, 1470; *J. Pharm. Chim.* [7] **8**, 398). — Zur Darstellung aus Benzol und Bernsteinsäureanhydrid in Gegenwart von $AlCl_3$ (GABRIEL, COLMAN, *B.* **32**, 398) vgl. BORSCHE, *B.* **47**, 1110; KOHLER, ENGELBRECHT, *Am. Soc.* **41**, 768. — F: 116,5° (K., E.), 117—118° (SUDBOROUGH, *Soc.* **101**, 1231). — Geschwindigkeit

I. $C_6H_5\cdot C:CH\cdot C:CH\cdot C_6H_5$ / O——CO II. $C_6H_5\cdot C:CH\cdot C{=}C$—(C₆H₄) / O——CO O·CO

der Veresterung durch Methanol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 15°: S. Beim Erwärmen von β-Benzoyl-propionsäure oder besser von β-benzoyl-propionsaurem Natrium mit Benzaldehyd und Acetanhydrid auf dem Wasserbad erhält man das bei 150° schmelzende Lacton der γ-Oxy-γ-phenyl-α-benzal-vinylessigsäure (Formel I) (Syst. No. 2469) (BOR., *B.* **47**, 1114). Das Natriumsalz liefert beim Erwärmen mit Phthalsäureanhydrid und Acetanhydrid auf dem Wasserbad das bei 263—264° schmelzende Dilacton der Formel II (Syst. No. 2770) (BOR., *B.* **47**, 2718). — Nach Verabreichung von β-Benzoyl-propionsäure finden sich im menschlichen Harn linksdrehende γ-Oxy-γ-phenyl-buttersäure und geringere Mengen Phenacetyl-d-glutamin, im Hundeharn linksdrehende γ-Oxy-γ-phenyl-buttersäure und Phenacetursäure (THIERFELDER, SCHEMPP, *C.* **1917** II, 238).

S. 697, Z. 29 v. o. nach „Syst. No. 2048)" füge zu „(KUES, PAAL, B. 18, 3326)".
Z. 31 v. o. statt „4076" lies „4080".

β-Benzoyl-propionsäuremethylester $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 698)*. Liefert beim Bromieren in Chloroform-Lösung und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Kaliumacetat in Methanol β-Benzoyl-acrylsäuremethylester (KOHLER, ENGELBRECHT, *Am. Soc.* **41**, 768).

β-Benzoyl-propionsäureäthylester $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 698)*. *B.* Neben β.β-Dibenzoyl-propionsäureäthylester beim Erhitzen von Natriumdibenzoylmethan mit Jodessigsäureäthylester (ABELL, *Soc.* **101**, 996). — Kp_{10}: 163—165° (A.). — Gibt mit Benzaldehyd in alkoh. Natronlauge β-Benzal-β-benzoyl-propionsäure (BORSCHE, *B.* **47**, 1113).

β-[4-Brom-benzoyl]-propionsäure $C_{10}H_9O_3Br = C_6H_4Br \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Alkalien auf γ-Phenyl-β-[4-brom-benzoyl]-butyrolacton (Syst. No. 2483), auf γ-Phenyl-β-[4-brom-benzoyl]-β-propylen-α-carbonsäure und auf γ-Brom-γ-phenyl-β-[4-brom-benzoyl]-buttersäuremethylester (KOHLER, HILL, BIGELOW, *Am. Soc.* **39**, 2412). — Tafeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 140°.

2. ***α-Oxo-γ-phenyl-propan-α-carbonsäure, α-Oxo-γ-phenyl-buttersäure, Benzylbrenztraubensäure, β-Phenäthylglyoxylsäure*** $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ *(S. 699)*. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Alkalien auf α-Oxy-β-benzal-propionsäureamid (BOUGAULT, *C. r.* **155**, 477; **156**, 1469; *J. Pharm. Chim.* [7] **6**, 338; **8**, 296). — Geht bei der Einw. von wäßr. Natronlauge in der Kälte in γ-Oxy-α-oxo-ε-phenyl-β-benzyl-pentan-α.γ-dicarbonsäure (Syst. No. 1459) über (B., *C. r.* **155**, 478; *J. Pharm. Chim.* [7] **6**, 340). Liefert in Gegenwart von Natronlauge in der Kälte mit überschüssigem Aceton γ-Oxy-ε-oxo-α-phenyl-hexan-γ-carbonsäure (Syst. No. 1407), mit $^1/_2$ Mol Aceton γ.η-Dioxy-ε-oxo-α.ι-diphenyl-nonan-γ.η-dicarbonsäure (Syst. No. 1477) (B., *C. r.* **155**, 479; *J. Pharm. Chim.* [7] **6**, 342). — Gibt bei der Einw. von Hefe geringe Mengen β-Phenyl-propionaldehyd (RÓNA, *Bio. Z.* **67**, 141). Gibt im Organismus des Hundes rechtsdrehende α-Oxy-γ-phenyl-buttersäure, die Acetylverbindung der rechtsdrehenden α-Amino-γ-phenyl-buttersäure und Hippursäure (KNOOP, KERTESS, *H.* **71**, 258; vgl. KN., *H.* **67**, 497).

Semicarbazon der Benzylbrenztraubensäure $C_{11}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$. F: 175° (Zers.) (BOUGAULT, *A. ch.* [9] **5**, 343). — Liefert beim Erwärmen mit verd. Natronlauge 3.5-Dioxy-6-β-phenäthyl-1.2.4-triazin (Syst. No. 3888) (B., *C. r.* **159**, 84; *A. ch.* [9] **5**, 343). Liefert in stark alkal. Lösung bei der Einw. von Brom α.α-Dibrom-γ-phenyl-buttersäure und die beiden Formen der α-Brom-γ-phenyl-crotonsäure, bei der Einw. von Jod die entsprechenden Jodverbindungen (B., *C. r.* **163**, 482; *Bl.* [4] **21**, 250, 253). Durch Einw. von Jod in sodaalkalischer Lösung erhält man eine Verbindung $C_{10}H_{11}ON_3$ (s. u.) (B., *Bl.* [4] **25**, 385; vgl. *C. r.* **163**, 237; *Bl.* [4] **21**, 186).

Verbindung $C_{10}H_{11}ON_3$. Zur Zusammensetzung vgl. BOUGAULT, *Bl.* [4] **25**, 385. — *B.* s. o. — Krystalle. F: 192° (B., *C. r.* **163**, 237; *Bl.* [4] **21**, 186; **25**, 385). Löslich in siedendem, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Verseifung mit Säuren oder Alkalien und bei der Einw. von Jod in stark alkal. Lösung β-Phenyl-propionsäure. — Hydrochlorid. Krystalle (B., *Bl.* [4] **21**, 187).

α.α'-Dioxy-γ.γ'-diphenyl-dipropyläther-α.α'-dicarbonsäure-monoamid $C_{20}H_{23}O_6N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot O \cdot C(OH)(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch längere Einw. von wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf α-Oxy-β-benzal-propionsäureamid bei Zimmertemperatur (BOUGAULT, *C. r.* **156**, 238; **160**, 1944; *Bl.* [4] **37**, 1426). — Krystalle. Verliert von 100° an Wasser, schmilzt bei langsamem Erhitzen nicht bis 220°; schmilzt beim Eintauchen in ein auf 180° erhitztes Bad, erstarrt wieder und schmilzt erneut bei 220—230° (B., *Bl.* [4] **37**, 1427). Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser und Benzol. Schmeckt bitter. — Gibt bei mehrtägigem Erhitzen auf 100° die Verbindung $C_{20}H_{19}O_4N$ (S. 137) (B., *C. r.* **156**, 238; *Bl.* [4] **37**, 1427). Liefert bei der Einw. von Permanganat in saurer Lösung die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4298) (B., *C. r.* **160**, 1944; *Bl.* [4] **37**, 1429; vgl. *C. r.* **156**, 555). Gibt beim Kochen mit Natronlauge oder Sodalösung Benzylbrenztraubensäure (B., *C. r.* **156**, 238; *Bl.* [4] **37**, 1427). — $NaC_{20}H_{22}O_6N$. Krystalle. Löslich in ca. 200 Tln. kaltem Wasser (B., *Bl.* [4] **37**, 1426).

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C\text{—}CO \\ \qquad\quad O<| \qquad\quad >NH \\ C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C\text{—}CO \end{array}$$

α.α'-Dioxy-γ.γ'-diphenyl-dipropyläther-α.α'-dicarbonsäure-diamid $C_{20}H_{24}O_5N_2 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO \cdot NH_2)]_2O$. *B.* Neben dem Monoamid durch Einw. von verd. Natronlauge auf α-Oxy-β-benzal-propionsäureamid (BOUGAULT, *Bl.* [4] **37**, 1428). — Krystalle. F: 198°. Sehr wenig löslich in Äther und Aceton, schwer in kaltem, leichter in heißem Alkohol. Schmeckt bitter. — Gibt bei Behandlung mit wäßr. Natronlauge oder Sodalösung Benzylbrenztraubensäure.

β.γ-Dibrom-α-oxo-γ-phenyl-buttersäure, Dibromid der Benzalbrenztraubensäure $C_{10}H_8O_3Br_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Aus der festen Benzalbrenztraubensäure und Brom in Chloroform (ERLENMEYER, *B.* **36**, 2528; CIUSA, *G.* **49** I, 166; REIMER, *Am. Soc.* **48**, 2456; MUSAJO, *G.* **60**, 669). — Nadeln (aus Chloroform + Ligroin); F: 142° (Zers.) (R.). Benzolhaltige Nadeln (aus Benzol) (M.; vgl. C.); F: 124° (C.; M.); wird im Vakuum benzolfrei und schmilzt dann bei 142—143° (M.). Durch häufiges Umkrystallisieren aus Benzol erhält man eine bei 147—150° schmelzende Modifikation (M.). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser und Ligroin (C.); leicht löslich in Alkohol, Aceton und heißem Benzol, löslich in Äther und Chloroform (R.).

β.γ-Dibrom-α-oxo-γ-[2-nitro-phenyl]-buttersäure, Dibromid der 2-Nitro-benzalbrenztraubensäure $C_{10}H_7O_5NBr_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot CO_2H$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 182° (CIUSA, *G.* **49** I, 168). Unlöslich in Wasser und Benzol, sehr leicht löslich in warmem Alkohol.

β.γ-Dibrom-α-oxo-γ-[3-nitro-phenyl]-buttersäure, Dibromid der 3-Nitro-benzalbrenztraubensäure $C_{10}H_7O_5NBr_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot CO_2H$. Nadeln (aus Benzol). F: 64° (CIUSA, *G.* **49** I, 169).

β.γ-Dibrom-α-oxo-γ-[4-nitro-phenyl]-buttersäure, Dibromid der 4-Nitro-benzalbrenztraubensäure $C_{10}H_7O_5NBr_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot CO_2H$. Nadeln (aus Alkohol). F: 78° (CIUSA, *G.* **49** I, 169). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser.

3. ***β-Oxo-α-phenyl-propan-α-carbonsäure, β-Oxo-α-phenyl-buttersäure, α-Phenyl-acetessigsäure*** bezw. ***β-Oxy-α-phenyl-α-propylen-α-carbonsäure, β-Oxy-α-phenyl-crotonsäure*** $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5\cdot C[:C(OH)\cdot CH_3]\cdot CO_2H$.

α-Phenyl-acetessigsäureäthylester $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 699)*. *B.* {Man führt α-Phenyl-acetessigsäurenitril ... in den salzsauren Iminoäther über .... *B.* **36**, 2243}; RUPE, *A.* **395**, 91; HERMANNS, *H.* **85**, 237). — Liefert mit Resorcin bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure 7-Oxy-4-methyl-3-phenyl-cumarin (JACOBSON, GHOSH, *Soc.* **107**, 1053; vgl. dazu BAKER, ROBINSON, *Soc.* **127**, 1982; BAKER, *Soc.* **127**, 2349; BARGELLINI, *G.* **55**, 945). — α-Phenyl-acetessigsäureäthylester geht im Organismus des Hundes in Methylbenzylketon und Hippursäure über (H., *H.* **85**, 238).

Über rechtsdrehenden α-Phenyl-acetessigsäureäthylester vgl. RUPE, *A.* **395**, 93.

α-Phenyl-acetessigsäure-l-menthylester $C_{20}H_{28}O_3 = C_6H_5\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$ bezw. $C_6H_5\cdot C[:C(OH)\cdot CH_3]\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. Der feste Ester ist die Ketonform und leitet sich von einer rechtsdrehenden α-Phenyl-acetessigsäure ab; er lagert sich in Lösung in die Enolform um, die Umlagerung wird durch alkal. Reagenzien beschleunigt (RUPE, *A.* **398**, 372). — *B.* Durch Erhitzen von α-Phenyl-acetessigsäureäthylester mit l-Menthol auf 140° (R., *A.* **395**, 91). — Nadeln (aus Methanol). F: 69° (R.). Kp_{10}: 204—210°; $Kp_{0,1}$: 131—133° (R.). Dampfspannungskurve: SCHUMACHER, *C.* **1918** II, 597. Zeigt Mutarotation; $[\alpha]_D^{20}$ beträgt in frisch dargestellten ca. 10%igen Lösungen in Benzol +28,7°, in Alkohol —28,3°; die Enddrehung beider Lösungen ist $[\alpha]_D^{20}$: —67,15°; Geschwindigkeit der Drehungsänderung in Benzol bei Abwesenheit von Alkali und bei Gegenwart von Piperidin: R., *A.* **395**, 92; **398**, 374. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Methanol (R.). — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine violette Färbung (R.).

α-Phenyl-acetessigsäurenitril, α-Acetyl-benzylcyanid, Methyl-[α-cyan-benzyl]-keton $C_{10}H_9ON = C_6H_5\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CN$ *(S. 699)*. *B.* Entsteht aus der durch Umsetzung mit Natriumamid in Äther erhältlichen Mononatrium-Verbindung des Benzylcyanids in guter Ausbeute bei der Einw. von Essigester (BODROUX, *C. r.* **151**, 235; *Bl.* [4] **7**, 851), in sehr geringer Menge bei der Einw. von Acetylchlorid oder Acetanhydrid (Bo., *C. r.* **152**, 1594; *Bl.* [4] **9**, 726). — Prismen (aus Benzol oder aus Essigester + Petroläther). F: 90—91° (Bo.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol und Petroläther (Bo.). — Liefert mit Resorcin in Gegenwart von konz. Schwefelsäure das Imid des 7-Oxy-4-methyl-3-phenyl-cumarins (GHOSH, *Soc.* **109**, 109; vgl. dazu BAKER, ROBINSON, *Soc.* **127**, 1982; BAKER, *Soc.* **127**, 2349; BARGELLINI, *G.* **55**, 945). Gibt mit Indandion-(1.3) und Chlorwasserstoff in Eisessig die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2538) (SASTRY, GHOSH, *Soc.* **109**, 179). — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung (Bo., *Bl.* [4] **7**, 851).

Cl
C=O—C·CH₃
CO—C=C—C·C₆H₅
NH₂

α-[2.6-Dinitro-phenyl]-acetessigsäureäthylester $C_{12}H_{12}O_7N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei mehrtägiger Einw. von 2-Chlor-1.3-dinitro-benzol auf Natrium-

acetessigester in Äther auf dem Wasserbad (BORSCHE, RANTSCHEFF, *A.* **379**, 177). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 90°. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür 4-Amino-2-methyl-indol-carbonsäure-(3)-äthylester. Liefert beim Auflösen in konz. Schwefelsäure und Zufügen von Wasser 2.6-Dinitro-phenylaceton.

α - [5 - Chlor - 2.4 - dinitro - phenyl] - acetessigsäureäthylester $C_{12}H_{11}O_7N_2Cl$ = $(O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol und Natrium-acetessigester in Äther auf dem Wasserbad (BORSCHE, BAHR, *A.* **402**, 94). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 115—116°. Leicht löslich in heißem Alkohol. — Liefert beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure und Zufügen von Wasser 5-Chlor-2.4-dinitro-phenylaceton (B., B., *A.* **402**, 98). Gibt in äther. Lösung mit Ammoniak-Gas 5-Chlor-2.4-dinitro-phenylessigsäureäthylester (B., B., *A.* **402**, 95). Liefert mit Natrium-malonester 4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)-malonsäure-acetessigsäure-triäthylester (B., B., *A.* **402**, 108). Gibt mit Anilin bei Gegenwart von Natriumacetat in heißem Alkohol 4.6-Dinitro-3-anilino-phenylessigsäureäthylester; reagiert analog mit Piperidin in Alkohol (B., B., *A.* **402**, 95, 97). Liefert mit Phenylhydrazin bei Gegenwart von Natriumacetat in heißem Alkohol 6 - Nitro - 2 - phenyl - benztriazol - essigsäure - (5) - äthylester (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3902) (B., B., *A.* **402**, 97).

$C_6H_5\cdot N\langle N=N \rangle C_6H_2(\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)(\cdot NO_2)$

4. ***α - Oxo - α - phenyl - propan - β - carbonsäure, β-Oxo-β-phenyl-isobuttersäure, α-Benzoyl-propionsäure, Methyl-benzoyl-essigsäure*** $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

α - **Benzoyl - propionsäureäthylester, Methyl - benzoyl - essigsäureäthylester** $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 701)*. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol alkoh. Natronlauge auf β-[Carbäthoxy-oxy]-α-methyl-zimtsäureäthylester (S. 138) (HALLER, BAUER, *C. r.* **152**, 554; *A. ch.* [10] **1**, 282). — Kp_{12}: 148—150° (H., B.). — Liefert bei der Einw. von Stickoxyden unter Eiskühlung zunächst α-Nitroso-α-benzoyl-propionsäureäthylester; bei längerer Einw. entstehen Benzoesäure, α-Oximino-propionsäureäthylester und geringe Mengen α-Oximino-propionsäure (SCHMIDT, DIETERLE, *A.* **377**, 69; SCH., AECKERLE, *A.* **398**, 255). Gibt mit Hydroxylaminhydrochlorid und alkoh. Kalilauge 4-Methyl-3-phenyl-isoxazolon-(5) (H., B., *C. r.* **152**, 1448; *A. ch.* [10] **1**, 282).

α-**Benzoyl-propionsäure-l-menthylester, Methyl-benzoyl-essigsäure-l-menthylester** $C_{20}H_{28}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Durch Umsetzung von Benzoylessigsäure-l-menthylester mit Natriumäthylat und Methyljodid in Alkohol (RUPE, *A.* **395**, 100). — Krystalle (aus Methanol). F: 68°. $[\alpha]_D^{20}$: —57,7° (in Alkohol; p = 10).

β - **Formylimino - β - phenyl - isobuttersäure - nitril** $C_{11}H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot CHO)\cdot CH(CH_3)\cdot CN$ [1]). *B.* Aus „Benzopropiodinitril" *(Hptw., S. 701)* und Ameisensäureäthylester in Gegenwart von Kaliumäthylat (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 21). — Blättchen (aus Äther). F: 133°.

α - **Nitroso - α - benzoyl - propionsäureäthylester, Nitroso-methyl-benzoyl-essigsäureäthylester** $C_{12}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot C(NO)(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methyl-benzoyl-essigsäureäthylester durch Einleiten von Stickoxyden (SCHMIDT, AECKERLE, *A.* **398**, 255). — Tiefblaues Öl. n_D^{19}: 1,4902. — Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Bildung von Benzoesäure und α-Oximino-propionsäureäthylester. Macht aus Kaliumjodid-Lösung Jod frei. Oxydiert Ferrosulfat allmählich zu Ferrisulfat.

5. ***γ-Oxo-α-phenyl-propan-β-carbonsäure, β-Phenyl-α-formyl-propionsäure, α - Formyl - hydrozimtsäure*** bezw. ***α - Oxy - γ - phenyl - α - propylen-β - carbonsäure, β - Phenyl - α - oxymethylen - propionsäure, α - Oxymethylen-hydrozimtsäure*** $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CHO)\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:CH\cdot OH)\cdot CO_2H$.

α-**Formyl-hydrozimtsäureäthylester** bezw. α-**Oxymethylen-hydrozimtsäureäthylester** $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CHO)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:CH\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Hydrozimtsäureäthylester und Ameisensäureäthylester in Gegenwart von Natrium (v. AUWERS, *A.* **415**, 166). — Kp_{14}: 142°. D_4^{19}: 1,0943. — Liefert bei der Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure Inden-carbonsäure-(2).

6. ***2¹-Oxo-2-propyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Propionyl-benzoesäure, Propiophenon-carbonsäure-(2)*** $C_{10}H_{10}O_3 = C_2H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 701)*. Krystalle (aus Benzol). F: 93° (v. AUWERS, HEINZE, *B.* **52**, 597). An zwei Präparaten wurde ermittelt:

---

[1]) Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] BENARY, HOSENFELD, *B.* **55**, 3417.

$D_4^{20,1}$: 1,1402; $D_4^{20,8}$: 1,1424; $n_\alpha^{20,1}$: 1,5133—1,5138; $n_D^{20,1}$: 1,518; $n_\beta^{20,1}$: 1,5294—1,5297. — Liefert bei der Veresterung mit methylalkoholischer Schwefelsäure 3-Methoxy-3-äthyl-phthalid (Syst. No. 2510). Gibt bei der Einw. von Thionylchlorid und Methanol 3-Äthyliden-phthalid.

Propiophenon-carbonsäure-(2)-methylester $C_{11}H_{12}O_3 = C_2H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Propiophenon-carbonsäure-(2) und Methyljodid (v. Auwers, Heinze, *B.* **52**, 597). — Kp_{19}: 157—158°. $D_4^{18,4}$: 1,1274. $n_\alpha^{18,4}$: 1,5197; $n_D^{18,4}$: 1,524; $n_\beta^{18,4}$: 1,5364; $n_\gamma^{18,4}$: 1,5473.

7. ***a-Oxo-β-m-tolyl-propionsäure, m-Tolyl-brenztraubensäure, 3-Methyl-benzylglyoxylsäure*** $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$.

α-Benzimino-β-m-tolyl-propionsäure, α-Benzimino-3-methyl-hydrozimtsäure bezw. α-Benzamino-β-m-tolyl-acrylsäure, α-Benzamino-3-methyl-zimtsäure $C_{17}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt Hippursäure mit m-Toluylaldehyd, Acetanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad und erwärmt das entstandene Oxazolon mit verd. Natronlauge (Böhm, *H.* **89**, 106). — Fast farblose Krystalle (aus Alkohol, Benzol und Ligroin). F: 204,5°. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Wasser α-Benzamino-β-m-tolyl-propionsäure (Syst. No. 1905).

8. ***4²-Oxo-4-propyl-benzol-carbonsäure-(1), 4-Acetonyl-benzoesäure, 4-Carboxy-phenylaceton*** $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

3-Nitro-4-acetonyl-benzoesäure, 2-Nitro-4-carboxy-phenylaceton $C_{10}H_9O_5N = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von α-[2-Nitro-4-cyan-phenyl]-acetessigsäureäthylester mit Eisessig-Schwefelsäure (Borsche, Stackmann, Makaroff-Semljanski, *B.* **49**, 2228). — Nadeln (aus Alkohol). F: 151,5°.

Methylester $C_{11}H_{11}O_5N = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Blättchen (aus Methanol). F: 88,5° (B., St., M.-S., *B.* **49**, 2228). — Liefert mit Benzoldiazoniumchlorid in essigsaurer Lösung die Verbindung $CH_3 \cdot CO \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (Syst. No. 2049). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 116°.

9. ***β-Oxo-β-p-tolyl-propionsäure, p-Toluylessigsäure*** $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 703)*. *B.* Man setzt p-Toluylchlorid mit Natrium-acetessigester um, behandelt das Reaktionsprodukt mit Ammoniak und Ammoniumchlorid und erwärmt den erhaltenen Äthylester mit Schwefelsäure auf 80° (Duff, *Soc.* **105**, 2186). — F: 98—100° (Zers.). — Gibt beim Schmelzen oder beim Kochen mit Wasser Methyl-p-tolyl-keton.

β-Imino-β-p-tolyl-propionsäureamid bezw. β-Amino-β-p-tolyl-acrylsäureamid $C_{10}H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2):CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von β-Imino-β-p-tolyl-propionsäurenitril (s. u.) mit alkoh. Kalilauge auf 100° (v. Meyer, *J. pr.* [2] **90**, 21). Beim Kochen von β-Oxalimino-β-p-tolyl-propionsäurenitril(?) oder β-Äthoxalylimino-β-p-tolyl-propionsäurenitril (?) mit 10%iger Natronlauge (v. M., *J. pr.* [2] **90**, 20). — Krystalle. F: 177°.

β-Imino-β-p-tolyl-propionsäurenitril bezw. β-Amino-β-p-tolyl-acrylsäurenitril, „p-Toluacetodinitril" $C_{10}H_{10}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CN$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2):CH \cdot CN$ *(S. 704)*. Geschwindigkeit der Abspaltung von Ammoniak bei der Einw. von verd. Schwefelsäure bei 20°, 30° und 50° und von Essigsäure und Oxalsäure bei 20° und 50°: v. Meyer, *J. pr.* [2] **90**, 36. Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 100° β-Imino-β-p-tolyl-propionsäureamid (v. M., *J. pr.* [2] **90**, 21). Liefert mit Hydrazinhydrat in Alkohol bei 150—200° 3-p-Tolyl-pyrazolon-(5)-imid (Syst. No. 3568) (v. M., *J. pr.* [2] **90**, 2). Liefert in Gegenwart von Natriumäthylat oder Kaliumäthylat in Äther mit Ameisensäureäthylester eine Verbindung $C_{11}H_{10}ON_2$ (s. u.), mit Phenoxyessigsäureäthylester β-[Phenoxyacetimino]-β-p-tolyl-propionsäurenitril (s. S. 335), mit Oxalsäurediäthylester β-Oxalimino-β-p-tolyl-propionsäurenitril(?) und dessen Äthylester (v. M., *J. pr.* [2] **90**, 14, 17, 19; vgl. Benary, Hosenfeld, *B.* **55**, 3417). Durch Umsetzung mit salzsaurem Semicarbazid in Alkohol erhält man 5-Imino-3-p-tolyl-4.5-dihydro-pyrazol-carbonsäure-(1)-amid (Syst.No. 3568) (v. M., *J. pr.* [2] **90**, 8). Gibt mit Mandelsäure in Alkohol bei 150° im Rohr 4-Phenyl-2-p-tolyl-3-cyan-pyrrolon-(5) (Syst. No. 3366) (v. M., *J. pr.* [2] **90**, 47). Liefert mit Isatinsäure in Gegenwart von Zinkchlorid in alkoh. Alkalilauge geringe Mengen 2-p-Tolyl-chinolin-dicarbonsäure-(3.4)-nitril-(3) (v. M., *J. pr.* [2] **90**, 23).

Verbindung $C_{11}H_{10}ON_2$. *B.* Aus β-Imino-β-p-tolyl-propionsäurenitril und Ameisensäureäthylester bei Gegenwart von Natriumäthylat in Äther (v. Meyer, *J. pr.* [2] **90**, 14). — Krystalle. F: 122°. — Gibt mit Phenylhydrazinacetat in Alkohol eine Verbindung $C_{17}H_{16}N_4$ (Krystalle, F: 188°). Bei der Umsetzung mit Benzoldiazoniumchlorid in essigsaurer Lösung erhält man eine Verbindung $C_{17}H_{13}O_2N_3$ (F: 120°).

β-Oxalimino-β-p-tolyl-propionsäurenitril(?) $C_{12}H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot CO \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CN(?)$. Zur Konstitution vgl. BENARY, HOSENFELD, *B.* **55**, 3417. — *B.* Neben dem Äthylester (s. u.) bei der Einw. von Oxalsäurediäthylester auf β-Imino-β-p-tolyl-propionsäurenitril bei Gegenwart von Natriumäthylat oder Kaliumäthylat in Äther (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 19). — Nadeln. F: 283°. Leicht löslich in verd. Natronlauge mit gelber Farbe. — Liefert beim Erhitzen mit 10%iger Natronlauge Oxalsäure und β-Imino-β-p-tolyl-propionsäureamid (v. M.).

Äthylester, β-Äthoxalylimino-β-p-tolyl-propionsäurenitril(?) $C_{14}H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CN(?)$. Zur Konstitution vgl. BENARY, HOSENFELD, *B.* **55**, 3417. — *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Essigester). F: 142° (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 20). — Liefert beim Erhitzen mit 10%iger Natronlauge Oxalsäure und β-Imino-β-p-tolyl-propionsäureamid (v. M.).

Amid des β-Oxalimino-β-p-tolyl-propionsäurenitrils(?) $C_{12}H_{11}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CN(?)$. *B.* Aus dem Äthylester (s. o.) durch Einw. von alkoh. Ammoniak (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 21). — Nadeln. F: 206°.

β-[Phenoxyacetimino]-β-p-tolyl-propionsäurenitril bezw. **β-[Phenoxyacetamino]-β-p-tolyl-acrylsäurenitril** $C_{18}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CN$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5):CH \cdot CN$. Zur Konstitution vgl. BENARY, HOSENFELD, *B.* **55**, 3417. — *B.* Aus β-Imino-β-p-tolyl-propionsäurenitril und Phenoxyessigsäureäthylester bei Gegenwart von Kaliumäthylat in Äther (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 17). — Krystalle. F: 148° (v. M.). — Gibt beim Kochen mit Natronlauge Phenoxyessigsäure (B., H., *B.* **55**, 3423). Liefert mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung Phenoxyessigsäurephenylhydrazid (B., H.).

β-Oxo-β-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-propionsäure, 2-Nitro-4-methyl-benzoylessigsäure $C_{10}H_9O_5N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester (s. u.) entsteht aus der Natriumverbindung des α-[2-Nitro-4-methyl-benzoyl]-acetessigsäureäthylesters durch Einw. von verd. Ammoniak in Gegenwart von Ammoniumchlorid bei 35—40°; man verseift durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei 80° (DUFF, *Soc.* **105**, 2184, 2185). — Nadeln (aus Benzol). F: 110° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem Petroläther. — Gibt beim Kochen mit Wasser 2-Nitro-4-methyl-acetophenon. Liefert beim Kochen mit Natronlauge mit oder ohne Zusatz von Zinkstaub 6.6'-Dimethyl-indigo. — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine tiefrote Färbung.

Äthylester $C_{12}H_{13}O_5N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Tafeln. F: 65—66° (DUFF, *Soc.* **105**, 2185). Leicht löslich in verd. Kalilauge. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine orangerote Färbung. — $KC_{12}H_{12}O_5N$. Gelbe Krystalle. — $Cu(C_{12}H_{12}O_5N)_2$. Grünes Krystallpulver (aus Toluol).

10. ***α-Oxo-β-p-tolyl-propionsäure, p-Tolyl-brenztraubensäure, 4-Methylbenzylglyoxylsäure*** $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem beim Erhitzen von p-Toluylaldehyd und Hippursäure mit Acetanhydrid und Natriumacetat entstehenden 2-Phenyl-4-[4-methyl-benzal]-oxazolon-(5) (Syst. No. 4284) durch Kochen mit 40%iger Natronlauge (WAKEMAN, DAKIN, *J. biol. Chem.* **9**, 149). — Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). F: 178—180°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Liefert in der künstlich durchbluteten Hundeleber Acetessigsäure. — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung.

α-Benzimino-β-p-tolyl-propionsäure, α-Benzimino-4-methyl-hydrozimtsäure bezw. **α-Benzamino-β-p-tolyl-acrylsäure, α-Benzamino-4-methyl-zimtsäure** $C_{17}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem beim Erhitzen von p-Toluylaldehyd und Hippursäure mit Acetanhydrid und Natriumacetat entstehenden 2-Phenyl-4-[4-methyl-benzal]-oxazolon-(5) (Syst. No. 4284) durch Auflösen in heißer 5%iger Natronlauge (DAKIN, *J. biol. Chem.* **9**, 155). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 226—227° (Zers.). — Gibt bei Reduktion mit Natriumamalgam in Wasser und nachfolgender Verseifung mit Salzsäure α-Amino-β-p-tolyl-propionsäure.

11. ***4-Acetyl-phenylessigsäure*** $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

4-Chloracetyl-benzylcyanid $C_{10}H_8ONCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$ *(S. 706).*

S. 706, Z. 24 v. u. nach „Chloracetylchlorid" schalte ein „bei Gegenwart von $AlCl_3$".

12. ***[2 (oder 3)-Methyl-4-formyl-phenyl]-essigsäure*** $C_{10}H_{10}O_3$, Formel I oder II.

I. $CH_2 \cdot CO_2H$ — Benzolring mit CH_3 (2-Stellung) — CHO
II. $CH_2 \cdot CO_2H$ — Benzolring mit CH_3 (3-Stellung) — CHO

Semicarbazon $C_{11}H_{13}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Semicarbazon des Äthylesters (s. S. 336) durch Verseifung mit alkoh. Kalilauge (AUWERS, *B.* **44**, 596). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 234—235°.

Äthylester $C_{13}H_{14}O_3$ = OHC·$C_6H_3(CH_3)$·CH_2·CO_2·C_2H_5. *B.* Durch Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure auf [4-Methyl-4-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-yliden]-essigsäureäthylester (Ergw. Bd. IX, S. 214) (AUWERS, *B.* **44**, 596). — Öl. Kp_{13}: 160—172°.

Semicarbazon des Äthylesters $C_{14}H_{17}O_3N_3$ = H_2N·CO·NH·N:CH·$C_6H_3(CH_3)$·CH_2·CO_2·C_2H_5. Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 191—192° (AUWERS, *B.* **44**, 596). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig.

4. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{12}O_3$.

1. ***δ-Oxo-δ-phenyl-butan-α-carbonsäure, δ-Oxo-δ-phenyl-n-valeriansäure, γ-Benzoyl-buttersäure, Butyrophenon-ω-carbonsäure*** $C_{11}H_{12}O_3$ = C_6H_5·CO·CH_2·CH_2·CH_2·CO_2H *(S. 708).* Geschwindigkeit der Veresterung durch methylalkoholische Salzsäure bei 15°: SUDBOROUGH, *Soc.* **101**, 1232.

2. ***β-Oxo-α-phenyl-butan-α-carbonsäure, β-Oxo-α-phenyl-n-valeriansäure, Phenyl-propionyl-essigsäure*** $C_{11}H_{12}O_3$ = C_6H_5·$CH(CO_2H)$·CO·C_2H_5.

Phenyl-propionyl-essigsäurenitril, α-Propionyl-benzylcyanid $C_{11}H_{11}ON$ = C_6H_5·CH(CN)·CO·C_2H_5 *(S. 709).* *B.* Aus Propionsäureäthylester und Natrium-benzylcyanid in Äther (BODROUX, *C. r.* **151**, 235; *Bl.* [4] **7**, 852). — Nadeln (aus Ligroin), Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 73°. — Wird durch Alkalien in der Kälte langsam, beim Kochen rasch unter Bildung von Propionsäure und Benzylcyanid bezw. Phenylessigsäure gespalten.

3. ***α-Oxo-α-phenyl-butan-β-carbonsäure, β-Oxo-α-äthyl-β-phenyl-propionsäure, α-Benzoyl-buttersäure, Äthyl-benzoyl-essigsäure*** $C_{11}H_{12}O_3$ = C_6H_5·CO·$CH(C_2H_5)$·CO_2H.

Oxim der Äthyl-benzoyl-essigsäure, β-Oximino-α-äthyl-β-phenyl-propionsäure $C_{11}H_{13}O_3N$ = C_6H_5·C(:N·OH)·$CH(C_2H_5)$·CO_2H *(S. 710).* Ist als 4-Äthyl-3-phenyl-isoxazolon-(5) (Syst. No. 4279) erkannt worden (HALLER, BAUER, *C. r.* **152**, 1447; *A. ch.* [10] **1**, 286).

Äthyl-benzoyl-essigsäureäthylester $C_{13}H_{16}O_3$ = C_6H_5·CO·$CH(C_2H_5)$·CO_2·C_2H_5 *(S. 710).* *B.* Durch Einw. von alkoh. Natronlauge auf β-[Carbäthoxy-oxy]-α-äthyl-zimtsäureäthylester (S. 140) (HALLER, BAUER, *C. r.* **152**, 554; *A. ch.* [10] **1**, 284). — Kp_{11-12}: 152° bis 153° (H., B., *C. r.* **152**, 1447; *A. ch.* [10] **1**, 285); Kp_7: 152°; Kp_{13-14}: 164° (v. AUWERS, *A.* **415**, 231). $D_4^{15,05}$: 1,0706; $D_4^{15,3}$: 1,0671 (an zwei Präparaten ermittelt) (v. AU.). $n_\alpha^{15,5}$: 1,5046; $n_D^{15,5}$: 1,509; $n_\beta^{15,5}$: 1,5201; $n_\gamma^{15,5}$: 1,5300 (v. AU.). — Liefert mit Hydroxylamin in neutraler Lösung das entsprechende Oxim (s. u.), in alkal. Lösung 4-Äthyl-3-phenyl-isoxazolon-(5) (Syst. No. 4279) (H., B., *C. r.* **152**, 1447, 1449; *A. ch.* [10] **1**, 285; vgl. HANTZSCH, MIOLATI, *B.* **26**, 1691).

Oxim des Äthyl-benzoyl-essigsäureäthylesters $C_{13}H_{17}O_3N$ = C_6H_5·C(:N·OH)·$CH(C_2H_5)$·CO_2·C_2H_5. *B.* Durch Umsetzung von Äthyl-benzoyl-essigsäureäthylester mit der Zinkchloridverbindung des Hydroxylamins in alkoh. Lösung (HALLER, BAUER, *C. r.* **152**, 1449; *A. ch.* [10] **1**, 285). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 80—81°. — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge 4-Äthyl-3-phenyl-isoxazolon-(5).

Äthyl-benzoyl-essigsäure-l-menthylester $C_{21}H_{30}O_3$ = C_6H_5·CO·$CH(C_2H_5)$·CO_2·$C_{10}H_{19}$. *B.* Durch Umsetzung von Benzoylessigsäure-l-menthylester mit Natriumäthylat und Äthylbromid in Alkohol (RUPE, *A.* **395**, 100). — Kp_{10}: 208°. $[\alpha]_D^{20}$: —55,9° (in Alkohol; p = 10), —54,3° (in Benzol; p = 10). — Gibt in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ allmählich eine braunrote Färbung.

4. ***γ-Oxo-α-phenyl-butan-β-carbonsäure, β-Phenyl-α-acetyl-propionsäure, α-Benzyl-acetessigsäure, α-Acetyl-hydrozimtsäure*** $C_{11}H_{12}O_3$ = C_6H_5·CH_2·CH(CO·CH_3)·CO_2H.

α-Benzyl-acetessigsäuremethylester $C_{12}H_{14}O_3$ = C_6H_5·CH_2·CH(CO·CH_3)·CO_2·CH_3. *B.* Durch Einw. von Benzylchlorid auf Natrium-acetessigsäuremethylester in Methanol (GIUA, *G.* **46** II, 63). — Kp_{15}: 180—182°. D^{17}: 1,091. — Liefert mit Phenylhydrazin und Eisessig in siedendem Alkohol 3-Methyl-1-phenyl-4-benzyl-pyrazolon-(5). — Gibt mit $FeCl_3$ in alkoh. Lösung eine violette Färbung.

α-Benzyl-acetessigsäureäthylester, Benzylacetessigester $C_{13}H_{16}O_3$ = C_6H_5·CH_2·CH(CO·CH_3)·CO_2·C_2H_5 *(S. 710).* Enthält ca. 5% Enol (K. H. MEYER, *B.* **45**, 2854). — *B.* Zur Bildung aus Benzylchlorid und Natrium-acetessigester vgl. LEUCHS, *B.* **44**, 1510. — Elektrische Doppelbrechung: LEISER, *Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.* No. 4 [1910], S. 70. — Der bei der elektrolytischen Reduktion von Benzylacetessigester auftretende Kohlenwasserstoff ist nicht β-Benzyl-butan, wie TAFEL, HAHL (*B.* **40**, 3313, 3317) und TAFEL, JÜRGENS

(*B.* **42**, 2556) angenommen haben; seine Konstitution ist unbekannt (T., *B.* **45**, 437; vgl. v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2179). Benzylacetessigester liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 250° Benzylaceton (MEERWEIN, *A.* **398**, 249). Liefert mit Resorcin bei Gegenwart von viel konz. Schwefelsäure 7-Oxy-4-methyl-3-benzyl-cumarin (Syst. No. 2515), in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure eine Verbindung $C_{23}H_{20}O_5$ (s. u.) (JACOBSON, GHOSH, *Soc.* **107**, 428, 431; vgl. dazu BAKER, *Soc.* **127**, 2353). — Wird im Organismus des Hundes in Benzylaceton und Hippursäure übergeführt (HERMANNS, *H.* **85**, 238).

Verbindung $C_{23}H_{20}O_5$. *B.* Aus Resorcin und Benzylacetessigester in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure (JACOBSON, GHOSH, *Soc.* **107**, 431). — Gelbe Prismen (aus verd. Essigsäure). F: 224°. — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat 7-Acetoxy-4-methyl-3-benzyl-cumarin (J., GH.; vgl. dazu BAKER, *Soc.* **127**, 2353). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure nimmt beim Aufbewahren oder beim Erwärmen eine bläulichviolette Fluorescenz an (J., GH.).

α-Benzyl-acetessigsäure-l-menthylester $C_{21}H_{30}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$.

a) Höherschmelzende Form. Ist wahrscheinlich der l-Menthylester der linksdrehenden α-Benzyl-acetessigsäure. — *B.* Durch Erhitzen von α-Benzyl-acetessigsäureäthylester mit l-Menthol auf 155° und Umkrystallisieren des Reaktionsprodukts aus Petroläther (Kp: 40° bis 60°) (RUPE, *A.* **395**, 93; R., KÄGI, *A.* **420**, 68). — Fruchtartig riechende Nadeln. F: 68° (R.; R., K.). $[\alpha]_D^{20}$: —121,2° (in Benzol; p = 10); Rotationsdispersion in benzolischer Lösung: R., K.

b) Niedrigerschmelzende Form. Ist wahrscheinlich der l-Menthylester der racemischen α-Benzyl-acetessigsäure. — *B.* Durch Erhitzen von α-Benzyl-acetessigsäureäthylester mit l-Menthol auf 155° und Krystallisation des Reaktionsprodukts aus Eisessig + Alkohol (RUPE, KÄGI, *A.* **420**, 69). — Nadeln. F: 48—51°. $[\alpha]_D^{20}$: —55,1° (in Benzol; p = 10); Rotationsdispersion in benzolischer Lösung: R., K.

α-Benzyl-acetessigsäurenitril $C_{11}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CN$ *(S. 711)*. *B.* Durch Einw. von Benzylchlorid auf die Natriumverbindung des Diacetonitrils (Ergw. Bd. III/IV, S. 231) und Behandlung des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure (MOHR, *J. pr.* [2] **90**, 218). — Nicht rein erhalten. Kp_{26}: 179—180°. D^{20}: 1,0712. n_D: 1,526—1,528. — Gibt bei der Umsetzung mit Hydroxylaminhydrochlorid und überschüssiger wäßrig-alkoholischer Kalilauge eine Verbindung $C_{11}H_{12}ON_2$ (Nadeln aus Alkohol; F: 76°), in der das Oxim oder ein damit isomeres Isoxazolderivat vorliegt (M., *J. pr.* [2] **90**, 195, 221). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 112° (M., *J. pr.* [2] **90**, 250).

Semicarbazon des α-Benzyl-acetessigsäurenitrils $C_{12}H_{14}ON_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 168° (MOHR, *J. pr.* [2] **90**, 222).

β-Chlor-β-phenyl-α-acetyl-propionsäure-l-menthylester, α-[α-Chlor-benzyl]-acetessigsäure-l-menthylester $C_{21}H_{29}O_3Cl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von Acetessigsäure-l-menthylester und Benzaldehyd unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch (RUPE, KÄGI, *A.* **420**, 70). — Nadeln. F: 118°. — Geht beim Schmelzen im Vakuum in α-Benzal-acetessigsäure-l-menthylester über.

5. ***δ-Oxo-δ-phenyl-butan-β-carbonsäure, β-Benzoyl-isobuttersäure, α-Methyl-β-benzoyl-propionsäure, α-Phenacyl-propionsäure, Methyl-phenacyl-essigsäure*** $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

α-Nitro-δ-oxo-δ-phenyl-butan-β-carbonsäuremethylester, β′-Nitro-β-benzoyl-isobuttersäuremethylester, β-Nitro-α-phenacyl-propionsäuremethylester $C_{12}H_{13}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Benzoyl-acrylsäuremethylester und dem Natriumsalz des Nitromethans in Methanol (KOHLER, ENGELBRECHT, *Am. Soc.* **41**, 769). — Krystalle (aus Methanol). F: 57°. — Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure β-Benzoyl-propionsäure. Liefert mit Brom in Chloroform zwei isomere Monobromderivate $C_{12}H_{12}O_5NBr$; das höherschmelzende bildet Tafeln, F: 125°, und ist sehr wenig löslich in kaltem Methanol, das niedrigerschmelzende krystallisiert in Nadeln, F: 59°.

6. ***α-Oxo-β-methyl-α-phenyl-propan-β-carbonsäure, α-Benzoyl-isobuttersäure, Dimethyl-benzoyl-essigsäure*** $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 712)*. *B.* Aus Benzoylessigsäureäthylester durch zweimalige Behandlung mit Natriumäthylat und Methyljodid (HALLER, BAUER, *C. r.* **152**, 553; *A. ch.* [10] **1**, 278). — Kp_{12}: 145—146°. — Liefert mit Hydroxylamin in neutraler Lösung das zugehörige Oxim (s. u.), in alkal. Lösung 4.4-Dimethyl-3-phenyl-isoxazolon-(5) (Syst. No. 4279) (H., B., *C. r.* **152**, 553, 1448; *A. ch.* [10] **1**, 279).

Oxim des Äthylesters $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dimethyl-benzoyl-essigsäure-äthylester und der Zinkchloridverbindung des Hydroxylamins in verd. Alkohol (HALLER, BAUER, *C. r.* **152**, 553, 1449; *A. ch.* [10] **1**, 279). — Nadeln (aus

Alkohol oder aus Äther + Petroläther). F: 135—136°. — Gibt bei der Einw. von alkoh. Kalilauge 4.4-Dimethyl-3-phenyl-isoxazolon-(5) (Syst. No. 4279).

7. ***γ-Oxo-γ-p-tolyl-propan-α-carbonsäure, γ-Oxo-γ-p-tolyl-buttersäure, β-p-Toluyl-propionsäure*** $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 712).* *Darst.* {Aus 20 g Bernsteinsäureanhydrid . . . (KATZENELLENBOGEN, *B.* **34**, 3828}; vgl. BORSCHE, *B.* **47**, 1110). — F: 127°. — Reagiert mit Benzaldehyd und mit Phthalsäureanhydrid analog β-Benzoyl-propionsäure (S. 330) (B., *B.* **47**, 1116, 2713).

Äthylester $C_{13}H_{16}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-p-Toluyl-propionsäure durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung (RUPE, STEINBACH, *B.* **44**, 584) oder durch Kochen mit 10%iger alkoh. Schwefelsäure (BORSCHE, *B.* **47**, 1111). — Nadeln (aus Alkohol). F: 50° (B.), 42—43° (R., ST.). Kp_{14}: 183° (B.). Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln (R., ST.).

8. ***β-Oxo-α-o-tolyl-propan-α-carbonsäure, β-Oxo-α-o-tolyl-buttersäure, α-o-Tolyl-acetessigsäure*** $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

α-[4.6-Dinitro-2-methyl-phenyl]-acetessigsäureäthylester $C_{13}H_{14}O_7N_2 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Chlor-3.5-dinitro-toluol und Natrium-acetessigester in siedendem Äther (BORSCHE, FIEDLER, *B.* **46**, 2130). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 79—80°. — Gibt beim Behandeln mit verd. Schwefelsäure 4.6-Dinitro-2-methyl-phenylaceton.

9. ***β-Oxo-α-m-tolyl-propan-α-carbonsäure, β-Oxo-α-m-tolyl-buttersäure, α-m-Tolyl-acetessigsäure*** $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

α-[4.6-Dinitro-3-methyl-phenyl]-acetessigsäureäthylester $C_{13}H_{14}O_7N_2 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 5-Chlor-2.4-dinitro-toluol und Natrium-acetessigester in siedendem Äther (BORSCHE, FIEDLER, *B.* **46**, 2125). — Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). F: 98°. — Gibt beim Auflösen in konz. Schwefelsäure und Zufügen von Wasser 4.6-Dinitro-3-methyl-phenylaceton.

10. ***3-Acetonyl-phenylessigsäure*** $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

4.6-Dinitro-3-acetonyl-phenylessigsäure $C_{11}H_{10}O_7N_2 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Zusatz von Wasser zu einer auf dem Wasserbad erwärmten Lösung von 4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)-malonsäure-acetessigsäure-triäthylester in konz. Schwefelsäure (BORSCHE, BAHR, *A.* **402**, 108). — Blättchen (aus Eisessig). F: 174—175° (Zers.).

Äthylester $C_{13}H_{14}O_7N_2 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4.6-Dinitro-3-acetonyl-phenylessigsäure und alkoh. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BORSCHE, BAHR, *A.* **402**, 109). Durch Zusatz von Wasser zu einer Lösung von 4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)-malonsäure-acetessigsäure-triäthylester in konz. Schwefelsäure in der Kälte (B., B.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 109—110°. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 141—142°.

11. ***α-Oxo-2.4.6-trimethyl-phenylessigsäure, 2.4.6-Trimethyl-benzoylameisensäure, 2.4.6-Trimethyl-phenylglyoxylsäure*** $C_{11}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 713).* *B.* {Der Äthylester entsteht aus Mesitylen . . . (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 363, 371; vgl. *C. r.* **124**, 157}; WENZEL, *M.* **35**, 948). — F: 116° (BÖESEKEN, *R.* **30**, 143), 118° (W.). — Gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd 2.4.6-Trimethyl-benzoesäure und ein Produkt, das Phthalsäure-Reaktionen zeigt (BÖE.).

[Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), $CO\cdot CO_2H$, CH_3, CH_3]

Methylester $C_{12}H_{14}O_3 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 714).* *B.* Aus Mesitylen und Oxalsäuremethylesterchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (WENZEL, *M.* **35**, 948). — Kp: 253° bis 255°.

Äthylester $C_{13}H_{16}O_3 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 714).* Kp: 265—267° (WENZEL, *M.* **35**, 948). — Wird allmählich braun.

5. Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{14}O_3$.

1. ***ε-Oxo-ε-phenyl-pentan-α-carbonsäure, ε-Oxo-ε-phenyl-n-capronsäure, δ-Benzoyl-n-valeriansäure*** $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot [CH_2]_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 1-Phenyl-cyclohexen-(1) (BAUER, *A. ch.* [9] **1**, 383; v. AUWERS, TREPPMANN, *B.* **48**, 1217; LE BRAZIDEC, *Bl.* [4] **17**, 102), von 1-Phenyl-cyclohexandiol-(1.2) (Ergw. Bd. VI, S. 467) (LE BR., *Bl.* [4] **17**, 106) und von 1-Phenyl-cyclohexanon-(2) (LE BR., *C. r.* **159**, 775; *Bl.* [4] **17**, 105) mit Permanganat. Neben α.δ-Dibenzoyl-butan bei der Umsetzung von Adipinsäuredichlorid mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (BAU., *C. r.* **155**, 289; *A. ch.*

[9] 1, 344, 394; BORSCHE, WOLLEMANN, *B.* 45, 3715). — Nadeln oder Blättchen (aus Wasser), Blättchen (aus Benzin). F: 78° (BAU.; LE BR.), 77—78° (v. AU., T.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, löslich in Alkohol und Äther (BAU.). — Das p-Nitro-phenylhydrazon schmilzt bei 187° (v. AU., T.).

Semicarbazon $C_{13}H_{17}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$. Nadeln (aus Methanol oder Alkohol). F: 187° (v. AUWERS, TREPPMANN, *B.* 48, 1217), 183° (BAUER, *A. ch.* [9] 1, 394). Sehr wenig löslich in Äther und Benzol (B.).

Methylester $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus δ-Benzoyl-n-valeriansäure und Methanol beim Einleiten von Chlorwasserstoff (BAUER, *A. ch.* [9] 1, 394). — Prismen (aus Methanol). F: 36,5°. Kp_{15}: 189°. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol.

Äthylester $C_{14}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus δ-Benzoyl-n-valeriansäure und Alkohol beim Einleiten von Chlorwasserstoff (BAUER, *A. ch.* [9] 1, 395). — Blättchen (aus Alkohol). F: 30—30,5°. Kp_{11}: 189°. Löslich in Äther und Benzol. — Gibt bei der Einw. von Natriumamid in siedendem Äther oder siedendem Benzol 1-Benzoyl-cyclopentanon-(2).

Isoamylester $C_{17}H_{24}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus δ-benzoyl-n-valeriansaurem Natrium und Isoamyljodid in Isoamylalkohol bei 150° unter Druck (BAUER, *A. ch.* [9] 1, 395). — Gelbe, wenig bewegliche Flüssigkeit. Kp_{12}: 213—214°.

2. ***γ-Oxo-ε-phenyl-pentan-α-carbonsäure, γ-Oxo-ε-phenyl-n-capronsäure, δ-Benzyl-lävulinsäure*** $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 715)*. Wird im Organismus des Hundes in Phenacetursäure und wenig rechtsdrehende α-Oxy-γ-phenylbuttersäure übergeführt (KNOOP, OESER, *H.* 89, 146).

3. ***α-Oxo-ε-phenyl-pentan-α-carbonsäure, α-Oxo-ε-phenyl-n-capronsäure, [γ-Phenyl-propyl]-brenztraubensäure*** $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot CO_2H$.

β.γ.δ.ε-Tetrabrom-α-oxo-ε-phenyl-pentan-α-carbonsäure, Tetrabromid der Cinnamalbrenztraubensäure $C_{12}H_{10}O_3Br_4 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Aus Cinnamalbrenztraubensäure und Brom in Chloroform (CIUSA, *G.* 49 I, 167). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 218°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in Benzol und Chloroform, sehr leicht in Alkohol.

Tetrabromid des Cinnamalbrenztraubensäureäthylesters $C_{14}H_{14}O_3Br_4 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cinnamalbrenztraubensäureäthylester und Brom in Chloroform (CIUSA, *G.* 49 I, 167). — Nadeln (aus Alkohol). F : 118°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

4. ***α-Oxo-α-phenyl-pentan-β-carbonsäure, α-Benzoyl-n-valeriansäure, Propyl-benzoyl-essigsäure*** $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$.

l-Menthylester $C_{22}H_{32}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Durch Umsetzung von Benzoylessigsäure-l-menthylester mit Natriumäthylat und Propylbromid in Alkohol (RUPE, *A.* 395, 101). — Fast farbloses Öl. Läßt sich nicht destillieren. $[\alpha]_D^{20}$: —52,35° (in Alkohol; p = 10). — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine violettrote Färbung.

5. ***δ-Oxo-α-phenyl-pentan-γ-carbonsäure, γ-Phenyl-α-acetyl-buttersäure, α-[β-Phenäthyl]-acetessigsäure*** $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{14}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natriumacetessigester und β-Phenäthylbromid in Alkohol (RUPE, *A.* 395, 95). — Nach Rosen riechendes Öl. Kp_{12}: 171°.

l-Menthylester $C_{22}H_{32}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Durch Umsetzung von Acetessigsäure-l-menthylester mit Natriumäthylat und β-Phenäthylbromid (RUPE, *A.* 395, 95). — Öl. Siedet unter ca. 0,1 mm bei 143° (R.); Dampfspannungskurve: SCHUMACHER, *C.* 1918 II, 597. $[\alpha]_D^{20}$: —51,6° (in Benzol; p = 10), —53,8° (in Alkohol; p = 10) (R.). — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine violette Färbung (R.).

6. ***δ-Oxo-β-phenyl-pentan-α-carbonsäure, δ-Oxo-β-phenyl-n-capronsäure, β-Phenyl-γ-acetyl-buttersäure*** $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 715)*. *B.* Aus dem höherschmelzenden β-Cinnamoylamino-crotonsäureäthylester (Ergw. Bd. IX, S. 234) beim Kochen mit konz. Salzsäure (BENARY, REITER, SOENDEROP, *B.* 50, 76). — F: 84°.

7. ***γ-Oxo-β-benzyl-butan-α-carbonsäure, γ-Oxo-β-benzyl-n-valeriansäure, γ-Phenyl-β-acetyl-buttersäure, β-Benzyl-lävulinsäure*** $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 716)*. Gibt mit Jod in alkal. Lösung bei 0° Benzylbernsteinsäure und Jodoform (HENKE, Dissertation [Halle 1891], S. 22).

8. ***δ-Oxo-β-phenyl-pentan-γ-carbonsäure, β-Phenyl-α-acetyl-buttersäure, α-[α-Phenäthyl]-acetessigsäure*** $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{14}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-acetessigester und α-Phenäthylbromid (RUPE, WILD, *A.* **414**, 124). — Dickflüssiges Öl. Kp_{11}: 154°.

l-Menthylester $C_{22}H_{32}O_3 = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Acetessigsäure-l-menthylesters und α-Phenäthylbromid (RUPE, WILD, *A.* **414**, 123). — Nadeln. F: 98°. Kp_{11}: 217°. $[\alpha]_D^{20}$: —108,2° (in Benzol; p = 10); Rotationsdispersion in Benzol-Lösung: R., W.

9. ***γ-Oxo-β.β-dimethyl-γ-phenyl-propan-α-carbonsäure, γ-Oxo-β.β-dimethyl-γ-phenyl-buttersäure, β-Benzoyl-isovaleriansäure, β-Methyl-β-benzoyl-buttersäure*** $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von ω.ω-Dimethyl-ω-allyl-acetophenon mit Chromsäure in Eisessig (HALLER, RAMART-LUCAS, *C. r.* **159**, 144). Aus α-Oxo-δ.ε-oxido-β.β-dimethyl-α-phenyl-pentan (Syst. No. 2463) bei der Oxydation mit der 4 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Chromsäure in Eisessig (H., R.-L.). Der Äthylester entsteht, wenn man Isopropylphenylketon mit Natriumamid in Benzol umsetzt und auf die entstandene Natriumverbindung bei 0° Bromessigsäureäthylester oder besser Jodessigsäureäthylester einwirken läßt; man verseift den Ester mit Alkalien (H., R.-L., *C. r.* **159**, 145). — Krystalle (aus Äther). F: 100°. Löslich in Alkohol, Äther und siedendem Wasser, schwer löslich in Petroläther.

Äthylester $C_{14}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. o. — Kp_{15}: 168—175° (HALLER, RAMART-LUCAS, *C. r.* **159**, 145). Löslich in Alkohol und Äther. — Liefert mit Phenylmagnesiumbromid in Äther 5-Oxo-3.3-dimethyl-2.2-diphenyl-tetrahydrofuran (Syst. No. 2467) (H., R.-L., *C. r.* **159**, 148).

10. ***γ-Oxo-β-methyl-α-phenyl-butan-β-carbonsäure, β-Phenyl-α-acetyl-isobuttersäure, α-Methyl-α-benzyl-acetessigsäure*** $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{14}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 717)*. Der bei der elektrolytischen Reduktion (TAFEL, JÜRGENS, *B.* **42**, 2556) entstehende Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{18}$ ist nicht β-Methyl-β-benzyl-butan; seine Konstitution ist unbekannt (TAFEL, *B.* **45**, 452).

11. ***2.4.6-Trimethyl-benzoylessigsäure*** $C_{12}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Der Äthylester entsteht aus Mesitylen und Malonsäureäthylesterchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid; man verseift mit 1%iger Kalilauge (WENZEL, *M.* **35**, 950, 951). — Nadeln (aus Methanol). Schmilzt unter Zersetzung bei 150—156°. Leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Benzol.

[Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), $\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$, $\cdot CH_3$, $CH_3\cdot$]

Äthylester $C_{14}H_{18}O_3 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. o. — Kp_{12}: 174—176° (WENZEL, *M.* **35**, 950).

6. Oxo-carbonsäuren $C_{13}H_{16}O_3$.

1. ***ζ-Oxo-ζ-phenyl-hexan-α-carbonsäure, ζ-Oxo-ζ-phenyl-önanthsäure, ε-Benzoyl-n-capronsäure*** $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot [CH_2]_5\cdot CO_2H$ *(S. 720)*. *B.* Neben α.ε-Dibenzoyl-pentan bei der Einw. von Pimelinsäuredichlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (BAUER, *A. ch.* [9] **1**, 379). Aus 1-Benzoyl-cyclohexanon-(2) durch Einw. von wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Alkalien (B., *A. ch.* [9] **1**, 414). Aus 2-Benzoyloxy-1-benzoyl-cyclohexen-(1) (Ergw. Bd. IX, S. 82) beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (B., *A. ch.* [9] **1**, 410, 415). — Blättchen (aus Wasser). F: 85° (B., *A. ch.* [9] **1**, 402).

Oxim $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot [CH_2]_5\cdot CO_2H$ *(S. 721)*. F: 74° (BAUER, *A. ch.* [9] **1**, 402).

Semicarbazon $C_{14}H_{19}O_3N_3 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot [CH_2]_5\cdot CO_2H$. Nadeln (aus Alkohol). F: 180—181° (BAUER, *A. ch.* [9] **1**, 403). Unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem Benzol und Alkohol.

Methylester $C_{14}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot [CH_2]_5\cdot CO_2\cdot CH_3$. Krystalle. F: 24°; Kp_{17}: 202° bis 204° (BAUER, *A. ch.* [9] **1**, 403).

Semicarbazon des Methylesters $C_{15}H_{21}O_3N_3 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot [CH_2]_5\cdot CO_2\cdot CH_3$. Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt auf dem Quecksilberbad bei 96° zu einer trüben Flüssigkeit, die sich gegen 100° klärt (BAUER, *A. ch.* [9] **1**, 403). Schwer löslich in Äther, löslich in siedendem Benzol.

Äthylester $C_{15}H_{20}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot [CH_2]_5\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Erfrischend riechendes Öl. Kp_{13}: 199—200° (BAUER, *A. ch.* [9] 1, 404). — Liefert bei der Einw. von Natriumamid in siedendem Äther 1-Benzoyl-cyclohexanon-(2).

Semicarbazon des Äthylesters $C_{16}H_{23}O_3N_3 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot [CH_2]_5\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 125° (BAUER, *A. ch.* [9] 1, 404). Löslich in Aceton und in heißem Benzol, schwer löslich in siedendem Äther.

2. ***ε-Oxo-γ-methyl-ε-phenyl-pentan-α-carbonsäure, ε-Oxo-γ-methyl-ε-phenyl-n-capronsäure, γ-Methyl-δ-benzoyl-n-valeriansäure, γ-Phenacyl-n-valeriansäure*** $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexanon-(4) und von 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(3)-ol-(4)(?) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 200) mit Permanganat-Lösung (LE BRAZIDEC, *C. r.* 159, 775, 776; *Bl.* [4] 17, 108, 109). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 55°. — Gibt bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure Benzoesäure und α-Methyl-glutarsäure.

Semicarbazon $C_{14}H_{19}O_3N_3 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. F: 215° (LE BRAZIDEC, *C. r.* 159, 775; *Bl.* [4] 17, 108).

3. ***ε-Oxo-β-methyl-ε-phenyl-pentan-α-carbonsäure, ε-Oxo-β-methyl-ε-phenyl-n-capronsäure, β-Methyl-δ-benzoyl-n-valeriansäure*** $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 1-Methyl-4-phenyl-cyclohexen-(3) mit heißer Permanganat-Lösung (LE BRAZIDEC, *Bl.* [4] 17, 106). — Krystalle (aus Wasser). F: 120°.

4. ***β-Oxo-ζ-phenyl-hexan-γ-carbonsäure, δ-Phenyl-α-acetyl-n-valeriansäure, α-[γ-Phenyl-propyl]-acetessigsäure*** $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot [CH_2]_3\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{15}H_{20}O_3 = C_6H_5\cdot [CH_2]_3\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natriumacetessigester und [γ-Brom-propyl]-benzol in Alkohol auf dem Wasserbad (HERMANNS, *H.* 85, 239). — Kp_{11}: 175—180°. — Gibt beim Kochen mit 10%iger Kalilauge Methyl-[δ-phenyl-butyl]-keton. — Wird im Organismus des Hundes in Hippursäure übergeführt.

l-Menthylester $C_{23}H_{34}O_3 = C_6H_5\cdot [CH_2]_3\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Natriumacetessigsäure-l-menthylester und [γ-Brom-propyl]-benzol in Alkohol auf dem Wasserbad (RUPE, *A.* 395, 96). — $Kp_{0,1}$: 157°. $[\alpha]_D^{20}$: —45,4° (in Benzol; p = 10), —49,0° (in Alkohol; p = 10). — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

5. ***δ-Oxo-γ-äthyl-δ-phenyl-butan-α-carbonsäure, γ-Benzoyl-pentan-α-carbonsäure, γ-Benzoyl-n-capronsäure*** $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht aus Butyrophenon durch Umsetzung mit Natriumamid und β-Jod-propionsäureäthylester; man verseift den Ester mit Kalilauge (HALLER, BAUER, *C. r.* 153, 151). — Flüssigkeit. Krystallisiert nicht; läßt sich nicht destillieren. — Bildet ein flüssiges Oxim. — $AgC_{13}H_{15}O_3$. Sehr lichtempfindlicher Niederschlag.

Äthylester $C_{15}H_{20}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. o. — Kp_{15}: 189—191° (HALLER, BAUER, *C. r.* 153, 151). — Bildet ein flüssiges Oxim. Liefert ein bei 205° schmelzendes p-Nitro-phenylhydrazon.

6. ***δ-Oxo-γ.γ-dimethyl-δ-phenyl-butan-α-carbonsäure, γ-Methyl-γ-benzoyl-n-valeriansäure, γ-Benzoyl-isocapronsäure*** $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht aus Isobutyrophenon durch Umsetzung mit Natriumamid und β-Jod-propionsäureäthylester; man verseift mit Kalilauge (HALLER, BAUER, *C. r.* 153, 150). — Öl. — $AgC_{13}H_{15}O_3$. Sehr lichtempfindlicher Niederschlag.

Oxim $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Krystalle. F: 123° bis 124° (HALLER, BAUER, *C. r.* 153, 151). Löslich in Äther, schwer löslich in Petroläther.

Äthylester $C_{15}H_{20}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei der Säure. — Kp_{13}: 183° (HALLER, BAUER, *C. r.* 153, 150).

Oxim des Äthylesters $C_{15}H_{21}O_3N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 119—120° (HALLER, BAUER, *C. r.* 153, 150). Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Petroläther.

7. ***ε-Oxo-ε-p-tolyl-pentan-α-carbonsäure, ε-Oxo-ε-p-tolyl-n-capronsäure, δ-p-Toluyl-n-valeriansäure*** $C_{13}H_{16}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot [CH_2]_4\cdot CO_2H$. *B.* Neben α.δ-Di-p-toluyl-butan aus Adipinsäuredichlorid, Toluol und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (BORSCHE, *B.* 52, 2080 Anm.). — F: 153—154°.

8. ***δ-Oxo-δ-[2.4-dimethyl-phenyl]-butan-α-carbonsäure, δ-Oxo-δ-[2.4-dimethyl-phenyl]-n-valeriansäure, γ-[2.4-Dimethyl-benzoyl]-buttersäure*** $C_{13}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben α.γ-Bis-[2.4-dimethyl-benzoyl]-propan aus Glutarsäuredichlorid, m-Xylol und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (BORSCHE, *B.* **52**, 2080 Anm.). — F: 118°.

$CO\cdot[CH_2]_3\cdot CO_2H$; $\cdot CH_3$; CH_3

7. Oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{18}O_3$.

1. ***η-Oxo-η-phenyl-heptan-α-carbonsäure, η-Oxo-η-phenyl-caprylsäure, ζ-Benzoyl-önanthsäure*** $C_{14}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot[CH_2]_6\cdot CO_2H$ *(S. 722)*. *B.* {Neben α.ζ-Dibenzoyl-hexan ... (ÉTAIX, *A. ch.* [7] **9**, 391}; BORSCHE, WOLLEMANN, *B.* **45**, 3717).

2. ***γ-Oxo-β.δ-dimethyl-δ-phenyl-pentan-β-carbonsäure, β-Oxo-α.α.γ-trimethyl-γ-phenyl-n-valeriansäure, α.α.γ.γ-Tetramethyl-γ-phenyl-acetessigsäure*** $C_{14}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Umsetzen von 2.4-Dibrom-2.4-dimethyl-pentanon-(3) mit Phenylmagnesiumbromid und Einleiten von CO_2 in das Reaktions-Gemisch (UMNOWA, Ж. **45**, 883; *C.* **1913** II, 1478). — Krystalle (aus Wasser). F: 90° bis 91° (Zers.). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Äther und heißem Ligroin. — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure α.α.α'.α'-Tetramethyl-α-phenyl-aceton. — $AgC_{14}H_{17}O_3$.

3. ***ε-Oxo-ε-[2.5-dimethyl-phenyl]-pentan-α-carbonsäure, ε-Oxo-ε-[2.5-dimethyl-phenyl]-n-capronsäure, δ-[2.5-Dimethyl-benzoyl]-n-valeriansäure*** $C_{14}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben α.δ-Bis-[2.5-dimethyl-benzoyl]-butan aus Adipinsäuredichlorid, p-Xylol und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (BORSCHE, *B.* **52**, 2080 Anm.). — F: 132—133°.

$CO\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$; $\cdot CH_3$; $CH_3\cdot$

4. ***ε-Oxo-ε-[2.4-dimethyl-phenyl]-pentan-α-carbonsäure, ε-Oxo-ε-[2.4-dimethyl-phenyl]-n-capronsäure, δ-[2.4-Dimethyl-benzoyl]-n-valeriansäure*** $C_{14}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben α.δ-Bis-[2.4-dimethyl-benzoyl]-butan aus Adipinsäuredichlorid, m-Xylol und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (BORSCHE, *B.* **52**, 2079). — Nadeln (aus Wasser). F: 125° bis 126°.

$CO\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$; $\cdot CH_3$; CH_3

8. Oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{20}O_3$.

1. ***ε-Oxo-ε-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-pentan-α-carbonsäure, ε-Oxo-ε-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-n-capronsäure, δ-[2.4.6-Trimethyl-benzoyl]-n-valeriansäure*** $C_{15}H_{20}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben α.δ-Bis-[2.4.6-trimethyl-benzoyl]-butan aus Adipinsäuredichlorid, Mesitylen und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (BORSCHE, *B.* **52**, 2080 Anm.). — Krystalle. Kp_{12}: 236°.

CH_3; $\cdot CO\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$; $CH_3\cdot$; $\cdot CH_3$

2. ***1.4-Dimethyl-3-diäthylacetyl-benzol-carbonsäure-(2), 2.5-Dimethyl-6-diäthylacetyl-benzoesäure*** $C_{15}H_{20}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.7-Dimethyl-2.2-diäthyl-indandion-(1.3) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 382) beim Kochen mit 50%iger Kalilauge (FREUND, FLEISCHER, *A.* **411**, 21). — Blättchen (aus Ligroin). F: 150°. Reizt heftig zum Husten und Niesen. — Wird bei der Oxydation mit Permanganat vollständig zersetzt. Liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,4) auf dem Wasserbad das Anhydrid der 3.6-Dimethyl-phthalsäure, beim Erhitzen mit starker Salpetersäure auf 140° im Rohr Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.4). Läßt sich mit methylalkoholischer Salzsäure nicht verestern. Reagiert nicht mit Phenylhydrazin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz.

CH_3; $\cdot CO_2H$; $\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)_2$; CH_3

2. ***3.5-Dimethyl-2-diäthylacetyl-benzol-carbonsäure-(1), 3.5-Dimethyl-2-diäthylacetyl-benzoesäure*** $C_{15}H_{20}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.6-Dimethyl-2.2-diäthyl-indandion-(1.3) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 382) beim Kochen mit 50%iger Kalilauge (FREUND, FLEISCHER, *A.* **411**, 29). — Prismen (aus Ligroin). Sintert bei 121°, F: 126—127°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Ligroin und Alkohol, ziemlich leicht in Äther. Reizt heftig zum Husten und Niesen. — Liefert bei der Oxydation mit starker Salpetersäure im Rohr bei 140° 3.5-Dimethyl-phthalsäure. Reagiert nicht mit Phenylhydrazin. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe und schwacher gelbgrüner Fluorescenz.

CO_2H; $\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)_2$; $CH_3\cdot$; $\cdot CH_3$

Methylester $C_{16}H_{22}O_3 = (C_2H_5)_2CH\cdot CO\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen der Säure mit methylalkoholischer Salzsäure (FREUND, FLEISCHER, *A.* **411**, 30). — Krystalle (aus Methanol). F: 69—71°.

9. Oxo-carbonsäuren $C_{16}H_{22}O_3$.

1. ***ι-Oxo-ι-phenyl-nonan-α-carbonsäure, ι-Oxo-ι-phenyl-caprinsäure, ϑ-Benzoyl-pelargonsäure*** $C_{16}H_{22}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot [CH_2]_8\cdot CO_2H$ *(S. 724).* *B.* {Entsteht neben α.ϑ-Dibenzoyl-octan ... (AUGER, *A. ch.* [6] **22**, 364}; BORSCHE, WOLLEMANN, *B.* **44**, 3185). — Blättchen (aus Alkohol). F: 85—86°.

2. ***ϑ-Oxo-ϑ-p-tolyl-octan-α-carbonsäure, ϑ-Oxo-ϑ-p-tolyl-pelargonsäure, η-p-Toluyl-caprylsäure*** $C_{16}H_{22}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot [CH_2]_7\cdot CO_2H$. *B.* Neben α.η-Di-p-toluyl-heptan aus Azelainsäuredichlorid, Toluol und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (BORSCHE, *B.* **52**, 2082). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 98°.

3. ***η-Oxo-η-[2.4-dimethyl-phenyl]-heptan-α-carbonsäure, η-Oxo-η-[2.4-dimethyl-phenyl]-caprylsäure, ζ-[2.4-Dimethyl-benzoyl]-önanthsäure*** $C_{16}H_{22}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben α.ζ-Bis-[2.4-dimethyl-benzoyl]-hexan aus Korksäuredichlorid, m-Xylol und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (BORSCHE, *B.* **52**, 2081). — Nadeln (aus Ligroin). F: 50—51°.

Formel: $CO\cdot[CH_2]_6\cdot CO_2H$ am Benzolring mit CH_3 (2) und CH_3 (4).

10. ι-Oxo-ι-[2.4-dimethyl-phenyl]-nonan-α-carbonsäure, ι-Oxo-ι-[2.4-dimethyl-phenyl]-caprinsäure, ϑ-[2.4-Dimethyl-benzoyl]-pelargonsäure

$C_{18}H_{26}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben α.ϑ-Bis-[2.4-dimethyl-benzoyl]-octan aus Sebacinsäuredichlorid, m-Xylol und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (BORSCHE, *B.* **52**, 2082 Anm.). — Nadeln. F: 61°.

Formel: $CO\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$ am Benzolring mit CH_3 (2) und CH_3 (4).

e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_3$.

1. β-Oxo-α-phenyl-acrylsäure, Phenylketencarbonsäure $C_9H_6O_3 = C_6H_5\cdot C(:CO)\cdot CO_2H$.

Methylester $C_{10}H_8O_3 = C_6H_5\cdot C(:CO)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzoyldiazoessigsäuremethylester (S. 394) durch Kochen mit Xylol in Gegenwart von Platinschnitzeln und Destillieren des Reaktionsproduktes im Hochvakuum (STAUDINGER, HIRZEL, *B.* **49**, 2526). — Schwach aromatisch riechendes hellgelbes Öl. $Kp_{0,25}$: 81—82° (ST., H., *B.* **50**, 1030). — Polymerisiert sich bei mehrtägigem Erwärmen auf 30° zu 1.3-Diphenyl-cyclobutandion-(2.4)-dicarbonsäure-(1.3)-dimethylester (Syst. No. 1361); Geschwindigkeit dieser Reaktion: ST., H., *B.* **50**, 1031. Gibt bei 4-stdg. Erhitzen auf 200° im Rohr Phenylmalonsäuredimethylester und harzige Zersetzungsprodukte (ST., H.). Wird durch Sauerstoff bei 120° nicht verändert (ST., H.). Vereinigt sich in äther. Lösung mit Wasser zu Phenylmalonsäuremonomethylester, mit Anilin zu Phenylmalonsäure-methylester-anilid (ST., H.), mit Benzalanilin zur Verbindung der Formel I (Syst. No. 3366) (ST., *B.* **50**, 1040). Liefert mit Benzophenonanil

I. $\begin{matrix} OC-C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N-CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ II. $OC<\begin{matrix} C(C_6H_5)(CO_2\cdot CH_3)\cdot C(C_6H_5)_2 \\ C(C_6H_5)(CO_2\cdot CH_3)-CO \end{matrix}>N\cdot C_6H_5$

4.6-Dioxo-1.2.2.3.5-pentaphenyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)-dimethylester (Formel II) (Syst. No. 3369) (ST.).

2. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_8O_3$.

1. ***α-Oxo-γ-phenyl-β-propylen-α-carbonsäure, α-Oxo-γ-phenyl-vinylessigsäure, Cinnamoylameisensäure, Styrylglyoxylsäure, Benzalbrenztraubensäure*** $C_{10}H_8O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CO_2H$. Feste Form *(S. 725).* *B.* Aus Benzalmilchsäure oder β-Jod-α-oxy-γ-phenyl-butyrolacton (Syst. No. 2510) durch Behandlung mit Jod und Sodalösung (BOUGAULT, *C. r.* **157**, 378). — Gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in neutraler Lösung Zimtsäure (LUBRZYNSKA, SMEDLEY, *Biochem. J.* **7**, 379). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 163—165°, das p-Nitro-phenylhydrazon bei 180° (CIUSA, BERNARDI, *G.* **41** I, 153; C., *G.* **49** I, 165).

Oxim, α-Oximino-γ-phenyl-β-propylen-α-carbonsäure $C_{10}H_9O_3N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Umsetzung von fester Benzalbrenztraubensäure mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in siedendem Alkohol (CIUSA, BERNARDI, *R. A. L.* [5] **19** II, 58; *G.* **41** I, 152). — Krystalle (aus Alkohol). F: 168° (Zers.). Löslich in Alkalien mit gelber Farbe.

Semicarbazon $C_{11}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. Gelbliche Nadeln. F: 200° (Zers.) (BOUGAULT, *A. ch.* [9] **5**, 344). — Gibt beim Erwärmen mit verd. Natronlauge 3.5-Dioxy-6-styryl-1.2.4-triazin (Syst. No. 3888) (B., *C. r.* **159**, 84; *A. ch.* [9] **5**, 344).

Nitril, Cinnamoylcyanid $C_{10}H_7ON = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CN$ *(S. 725)*. Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen bei 131°: STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 120.

2-Nitro-cinnamoylameisensäure, 2-Nitro-benzalbrenztraubensäure $C_{10}H_7O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CO_2H$ *(S. 726)*. Gibt bei der Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak 4-Oxy-chinolin-carbonsäure-(2) (HELLER, *B.* **43**, 1924). Liefert mit Phenylhydrazin in kaltem Alkohol die „cis"-Form, in heißer 50%iger Essigsäure die „trans"-Form des 2-Nitro-cinnamoylameisensäure-phenylhydrazids (Syst. No. 2048) (H.).

Oxim der 2-Nitro-cinnamoylameisensäure $C_{10}H_8O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Essigester + Chloroform oder aus Äther + Petroläther); F: 157°; krystallisiert aus wasserhaltigen Lösungsmitteln in Form eines Hydrats, das von 110° an sintert, bei 134° wieder fest wird und dann gegen 157° schmilzt (HELLER, *B.* **43**, 1926).

2-Nitro-cinnamoylameisensäureäthylester $C_{12}H_{11}O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Goldgelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 71° (HELLER, *B.* **43**, 1925). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 143°.

3-Nitro-cinnamoylameisensäure, 3-Nitro-benzalbrenztraubensäure $C_{10}H_7O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Nitro-benzaldehyd und Brenztraubensäure beim Schütteln mit Sodalösung (CIUSA, *G.* **49** I, 168). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 111°. — $NaC_{10}H_6O_5N + H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol).

4-Nitro-cinnamoylameisensäure, 4-Nitro-benzalbrenztraubensäure $C_{10}H_7O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Nitro-benzaldehyd und Brenztraubensäure beim Schütteln mit Sodalösung oder besser beim Einleiten von Chlorwasserstoff (CIUSA, *G.* **49** I, 169). — Nadeln (aus Ligroin). F: 117°. Unlöslich in Wasser, löslich in heißem Ligroin, ziemlich leicht löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. — Natriumsalz. Hellgelbe Schuppen.

2. ***γ-Oxo-γ-phenyl-α-propylen-α-carbonsäure, γ-Oxo-γ-phenyl-crotonsäure, β-Benzoyl-acrylsäure*** $C_{10}H_8O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ *(S. 726)*. *B.* Aus γ-Oxy-γ-phenyl-crotonsäure(?) (S. 136) beim Behandeln mit Jod in überschüssiger Sodalösung (BOUGAULT, *C. r.* **157**, 378; *J. Pharm. Chim.* [7] **8**, 401).

Methylester $C_{11}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 727)*. *B.* Aus β-Benzoyl-propionsäuremethylester durch Bromieren in Chloroform-Lösung und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Kaliumacetat in Methanol (KOHLER, ENGELBRECHT, *Am. Soc.* **41**, 768). — Erstarrt bei 32°. Kp_{10}: 191°. — Gibt mit dem Natriumsalz des Nitromethans in Methanol β'-Nitro-β-benzoyl-isobuttersäuremethylester.

[trans-α-Brom-zimtsäure]-[β-benzoyl-acrylsäure]-anhydrid $C_{19}H_{13}O_4Br = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CBr:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Jod und überschüssiger Sodalösung auf γ-Phenyl-vinylessigsäure in Gegenwart von trans-α-Brom-zimtsäure (BOUGAULT, *C. r.* **164**, 312; *Bl.* [4] **21**, 93). — F: 100°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und Petroläther. — Wird durch 50%ige Essigsäure in β-Benzoyl-acrylsäure und trans-α-Brom-zimtsäure gespalten.

[cis-α-Brom-zimtsäure]-[β-benzoyl-acrylsäure]-anhydrid $C_{19}H_{13}O_4Br = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CBr:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorigen Verbindung. — F: 125° (BOUGAULT, *C. r.* **164**, 312; *Bl.* [4] **21**, 93). Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und Petroläther. — Wird durch 50%ige Essigsäure in β-Benzoyl-acrylsäure und cis-α-Brom-zimtsäure gespalten.

3. ***2-Oxo-hydrinden-carbonsäure-(1), Hydrindon-(2)-carbonsäure-(1)*** bezw. ***2-Oxy-inden-carbonsäure-(1)*** $C_{10}H_8O_3 = \begin{array}{l}H_2C\text{——}CO\\ C_6H_4\cdot CH\cdot CO_2H\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}H_2C\text{——}C\cdot OH\\ C_6H_4\cdot C\cdot CO_2H\end{array}$.

2-Imino-hydrinden-carbonsäure-(1)-äthylester bezw. **2-Amino-inden-carbonsäure-(1)-äthylester** $C_{12}H_{13}O_2N = HN{:}C_9H_7\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $H_2N\cdot C_9H_6\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 729)*. Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{12}H_{13}O_2N+C_6H_3O_6N_3$. Orangerote Tafeln (aus Alkohol). F: 132,5° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 788).

2-Oxo-hydrinden-carbonsäure-(1)-nitril, 1-Cyan-hydrindon-(2) bezw. **2-Oxy-inden-carbonsäure-(1)-nitril, 2-Oxy-1-cyan-inden** $C_{10}H_7ON = O{:}C_9H_7\cdot CN$ bezw. $HO\cdot C_9H_6\cdot CN$ *(S. 730)*. Wird durch Natrium und Alkohol nicht reduziert, sondern in eine unlösliche Natriumverbindung übergeführt (v. BRAUN, KRUBER, DANZIGER, *B.* **49**, 2654).

2-Imino-hydrinden-carbonsäure-(1)-nitril, 2-Imino-1-cyan-hydrinden bezw. **2-Amino-inden-carbonsäure-(1)-nitril, 2-Amino-1-cyan-inden** $C_{10}H_8N_2 = HN{:}C_9H_7\cdot CN$ bezw. $H_2N\cdot C_9H_6\cdot CN$ *(S. 730)*. Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 2-Amino-2-methyl-hydrinden (v. BRAUN, KRUBER, DANZIGER, *B.* **49**, 2654). Gibt bei Einw. von konz. Schwefelsäure und nachfolgender Destillation mit Wasserdampf β-Hydrindon (THORPE, *C.* **1912** II, 191). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{10}H_8N_2+C_6H_3O_6N_3$. Schwarze Tafeln (aus Alkohol). F: 168—169° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 790).

4. ***1-Oxo-hydrinden-carbonsäure-(2), Hydrindon-(1)-carbonsäure-(2)*** bezw. ***1-Oxy-inden-carbonsäure-(2)*** $C_{10}H_8O_3 = C_6H_4{<}{CH_2 \atop CO}{>}CH\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_4{<}{CH_2 \atop C(OH)}{>}C\cdot CO_2H$. *B.* Durch Umsetzen von α-Hydrindon mit Natriumamid in Äther und Behandeln der erhaltenen Natriumverbindung mit CO_2 (CRABTREE, ROBINSON, TURNER, *Soc.* **113**, 879). — Krystallinisch. Zerfällt bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erhitzen mit Wasser rasch in α-Hydrindon und CO_2. Liefert mit Resorcin und Chlorwasserstoff in Methanol 7-Oxy-3.4-[indeno-(2′.1′)]-cumarin (Syst. No. 2516) (s. nebenstehende Formel). — Gibt in wäßriger oder alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine rötlichviolette Färbung.

[Formel: C — C; CH_2, C, CO·O, ·OH]

1-Oxo-hydrinden-carbonsäure-(2)-äthylester, Hydrindon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester bezw. **1-Oxy-inden-carbonsäure-(2)-äthylester** $C_{12}H_{12}O_3 = O{:}C_9H_7\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $HO\cdot C_9H_6\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Imino-hydrinden-carbonsäure-(2)-äthylester bei kurzem Kochen mit Alkohol und konz. Salzsäure (MITCHELL, THORPE, *Soc.* **97**, 2273). — Öl. In kleinen Mengen destillierbar; Kp_{20}: 185°. Löslich in verd. Kalilauge und in Alkalicarbonat-Lösungen. — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure unter Einleiten von Wasserdampf α-Hydrindon. Die Natriumverbindung liefert mit Methyljodid 2-Methyl-hydrindon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester (M., TH., *Soc.* **97**, 2274, 2724). — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung. Liefert ein bei 101,5° schmelzendes Phenylhydrazon. — $KC_{12}H_{11}O_3$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr wenig löslich in heißem Alkohol; das aus der verdünnten alkalischen Lösung durch überschüssige Kalilauge frisch gefällte Salz ist leicht löslich in Alkohol und Methanol.

Als 1-Oxo-hydrinden-carbonsäure-(2)-äthylester fassen SCHEIBER, HAUN (*B.* **47**, 3330) eine Verbindung auf, die sie durch Reduktion von 1-Oxo-3-imino-hydrinden-carbonsäure-(2)-äthylester mit Zinkstaub und Eisessig erhielten. — Krystalle (aus Alkohol). F: 144—145° [1]). Löslich in warmer Natronlauge. Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

1-Imino-hydrinden-carbonsäure-(2)-äthylester bezw. **1-Amino-inden-carbonsäure-(2)-äthylester** $C_{12}H_{13}O_2N = HN{:}C_9H_7\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $H_2N\cdot C_9H_6\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Diese Konstitution kommt der im *Hptw. (Bd. IX, S. 873)* als β-[2-Cyan-phenyl]-propionsäureäthylester beschriebenen Verbindung zu (MITCHELL, THORPE, *Soc.* **97**, 2262). — *B.* Durch Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf 2-Cyan-benzylmalonsäurediäthylester (M., TH., *Soc.* **97**, 2271) und auf α-[2-Cyan-benzyl]-acetessigsäureäthylester (M., TH., *Soc.* **97**, 2279). Bei der Einw. von 2-Cyan-benzylchlorid in Gegenwart von etwas überschüssigem Natriumäthylat auf Natrium-malonester (M., TH., *Soc.* **97**, 2271; vgl. HAUSMANN, *B.* **22**, 2019) und auf Natrium-acetessigester (M., TH., *Soc.* **97**, 2279; vgl. GABRIEL, H., *B.* **22**, 2017). — Nadeln (aus verd. Alkohol), Nadeln und Tafeln (aus Methanol). F: 98° (M., TH.), 98—99° (G., H.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (G., H.). Löslich in kalter konzentrierter Salzsäure (G., H.), merklich löslich in verd. Salzsäure (M., TH.). — Geht beim Aufbewahren der Lösung in konz. Salzsäure, schneller beim Kochen mit konz. Salzsäure (G., H.) oder beim Kochen mit 10%iger Schwefelsäure unter Durchleiten von Wasserdampf (M., TH.) in α-Hydrindon über. Liefert bei kurzem Kochen mit

[1]) Vgl. indessen nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] DIECKMANN, *B.* **55**, 2489; TITLEY, *Soc.* **1928**, 2576.

Alkohol und konz. Salzsäure Hydrindon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester (M., TH.). Gibt bei der Einw. von Natriumnitrit-Lösung und konz. Salzsäure in der Kälte eine Verbindung $C_{12}H_{10}O_5N_2$, die aus Alkohol in gelben Blättchen krystallisiert und bei 163° unter Zersetzung schmilzt (M., TH.). Liefert mit Phenylhydrazin in siedendem Eisessig das Phenylhydrazon des Hydrindon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylesters (M., TH.).

Semicarbazon des 1-Oxo-hydrinden-carbonsäure-(2)-äthylesters $C_{13}H_{15}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_9H_7\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 200° (Zers.) (MITCHELL, THORPE, *Soc.* **97**, 2274).

1-Oxo-hydrinden-carbonsäure-(2)-nitril, 2-Cyan-hydrindon-(1) bezw. 1-Oxy-inden-carbonsäure-(2)-nitril, 1-Oxy-2-cyan-inden $C_{10}H_7ON = O:C_9H_7\cdot CN$ bezw. $HO\cdot C_9H_6\cdot CN$. *B.* Man gießt eine Lösung von 1-Imino-2-cyan-hydrinden (s. u.) in konz. Salzsäure in siedendes Wasser (MITCHELL, THORPE, *Soc.* **97**, 2277). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 73°. Leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonat-Lösungen. — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure und Einleiten von Wasserdampf α-Hydrindon. Das Kaliumsalz liefert beim Behandeln mit Methyljodid 1-Methoxy-2-cyan-inden (S. 143). — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine grüne Färbung. Liefert ein bei 160° schmelzendes Phenylhydrazon.

1-Imino-hydrinden-carbonsäure-(2)-nitril, 1-Imino-2-cyan-hydrinden bezw. 1-Amino-inden-carbonsäure-(2)-nitril, 1-Amino-2-cyan-inden $C_{10}H_8N_2 = HN:C_9H_7\cdot CN$ bezw. $H_2N\cdot C_9H_6\cdot CN$. *B.* Aus 2-Cyan-benzylcyanessigsäure-äthylester durch kurzes Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung (MITCHELL, THORPE, *Soc.* **97**, 2276). Aus 2-Cyan-benzylchlorid und Cyanessigsäureäthylester in Gegenwart von überschüssigem Natriumäthylat (M., TH.). — Prismen (aus Benzol). F: 137°. Löslich in kalter konzentrierter Salzsäure. — Beim Eingießen der konzentriert-salzsauren Lösung in siedendes Wasser erhält man 2-Cyan-hydrindon-(1). Liefert mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung das Phenylhydrazon des 2-Cyan-hydrindons-(1).

3. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{10}O_3$.

1. ***γ-Oxo-α-phenyl-α-butylen-β-carbonsäure, β-Oxo-α-benzal-buttersäure, β-Phenyl-α-acetyl-acrylsäure, α-Benzal-acetessigsäure, α-Acetyl-zimtsäure*** $C_{11}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

α-Benzal-acetessigsäureäthylester, Benzalacetessigester $C_{13}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 731)*. Gibt bei der Einw. von alkoh. Ammoniak die Verbindung $C_6H_5\cdot CH:N\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 120) und 2.6-Dimethyl-4-phenyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (ASAHINA, KURODA, *B.* **47**, 1816; vgl. RUHEMANN, *Soc.* **83**, 378; R., WATSON, *Soc.* **85**, 459). Liefert mit Cyclopentanon bei Gegenwart von Piperidin in Benzol einen Ester $C_{18}H_{22}O_4$ (s. u.) (SCHWYZER, CRUIKSHANKS, *J. pr.* [2] **89**, 190). Benzalacetessigester vereinigt sich in alkoh. Lösung mit Phenylacetaldehyd in Gegenwart von Natriumäthylat zu $\beta.\zeta$-Dioxo-$\delta.\varepsilon$-diphenyl-hexan-γ-carbonsäureäthylester (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **97**, 279), mit Anthron bei Gegenwart von Piperidin zu β-Phenyl-α-acetyl-β-[anthron-(10)-yl-(9)]-propionsäureäthylester $OC<\substack{C_6H_4\\C_6H_4}>CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (M., *J. pr.* [2] **97**, 286).

Verbindung $C_{18}H_{22}O_4 = \substack{H_2C\cdot CH_2\\ | \\ H_2C—CO}>CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ oder $H_2C<\substack{CH_2\cdot CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ CH_2\cdot C(OH)—CH_2—CO}$ (?). *B.* Aus Benzalacetessigester und Cyclopentanon bei Gegenwart von Piperidin in Benzol (SCHWYZER, CRUIKSHANKS, *J. pr.* [2] **89**, 190). — Krystalle (aus Alkohol). F: 173—174°. Sehr wenig löslich in kaltem Benzol, Äther, Alkohol und Eisessig. — Wird beim Schmelzen enolisiert und gibt dann in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine kirschrote Färbung; beim Abkühlen bildet sich die Ketoform zurück. Gibt bei der Oxydation mit Permanganat, Chromsäure oder konz. Salpetersäure Benzoesäure und harzige Produkte. Wird durch konz. Schwefelsäure in ein bei 100° schmelzendes Produkt, durch Piperidin in Alkohol in ein bei 124° schmelzendes Produkt umgewandelt. Läßt sich nicht acylieren. Gibt mit Semicarbazid ein Semicarbazon $C_{19}H_{25}O_4N_3$ (F: 140° bis 142°), mit N.N-Diphenyl-hydrazin ein Diphenylhydrazon $C_{30}H_{32}O_3N_2$ (Krystalle aus Alkohol; F: 192° [Zers.]), mit α-Benzyl-phenylhydrazin ein Phenylbenzylhydrazon $C_{31}H_{34}O_3N_2$ (F: 146°); wird durch Phenylhydrazin und p-Brom-phenylhydrazin auch bei 0° verharzt.

α-Benzalacetessigsäure-l-menthylester $C_{21}H_{28}O_3 = C_6H_5\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$ *(S. 733)*. *B.* Aus Acetessigsäure-l-menthylester und Benzaldehyd beim Sättigen mit Chlor-

wasserstoff ohne Kühlung (RUPE, KÄGI, *A.* **420**, 70). Aus α-[α-Chlor-benzyl]-acetessigsäure-l-menthylester beim Schmelzen im Vakuum (R., K.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 133° (R., *A.* **395**, 98). $[\alpha]_D^{20}$ (in Benzol; p = 10): —11,2° (R.), —11,0° (R., K.); Rotationsdispersion in Benzol-Lösung: R., K.

2. ***3-[β-Acetyl-vinyl]-benzoesäure, ω-Acetyl-styrol-carbonsäure-(3), Benzalaceton-carbonsäure-(3), 3-Carboxy-benzalaceton*** $C_{11}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Isophthalaldehydsäure und Aceton in verd. Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur (SIMONIS, *B.* **45**, 1586). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich von 185° an und schmilzt bei 194—195°. Löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Benzol und Chloroform. Löslich in Alkalien mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe.

3. ***1-Benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)*** $C_{11}H_{10}O_3 = \begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CO \cdot C_6H_5 \\ CO_2H \end{matrix}$ *(S. 734). Darst.* Bei der Darstellung aus Benzoylessigester (PERKIN, *Soc.* **47**, 836) verwendet man an Stelle von Äthylendibromid vorteilhafter Äthylenchlorobromid (KISHNER, Ж. **43**, 1164; *C.* **1912** I, 1458). — F: 148° (K.), 146—147° (HALLER, BENOIST, *C. r.* **154**, 1567). — Zerfällt beim Erhitzen auf 150° im Vakuum in Benzoylcyclopropan und Kohlendioxyd (H., B.).

Äthylester $C_{13}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_3H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 734). B.* Aus Benzoylessigester und Äthylenchlorobromid in Gegenwart von Natriumäthylat (KISHNER, Ж. **43**, 1164; *C.* **1912** I, 1458). — Kp: 285—295° (K.); Kp_{20}: 160—163° (HALLER, BENOIST, *C. r.* **154**, 1567). D_4^{25}: 1,1355; n_α^{25}: 1,5290; n_D^{25}: 1,5353; n_β^{25}: 1,5486; n_γ^{25}: 1,5567 (H., B., *C. r.* **154**, 1571).

Oxim des Äthylesters $C_{13}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_3H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. F: 152° (HALLER, BENOIST, *C. r.* **154**, 1567).

4. ***4-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(2), 4-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(2)*** $C_{11}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Lacton der 3-Brom-4-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(2) (Syst. No. 2464) beim Kochen mit 20%iger Kalilauge (DERICK, KAMM, *Am. Soc.* **38**, 416). — Krystalle (aus Wasser). F: 143—145°. 1,5 g lösen sich in 1 l Wasser.

C_6H_4 ring with $CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H$ and $CO \cdot CH_2$

Semicarbazon $C_{12}H_{13}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C_{10}H_9 \cdot CO_2H$. F: 266° (Zers.) (DERICK, KAMM, *Am. Soc.* **38**, 416).

5. ***1-Oxo-2-methyl-hydrinden-carbonsäure-(2), 2-Methyl-hydrindon-(1)-carbonsäure-(2)*** $C_{11}H_{10}O_3 = C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CH_2 \\ CO \end{matrix}\!>\!C(CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{13}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_9H_6O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf die Natriumverbindung des Hydrindon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylesters (MITCHELL, THORPE, *Soc.* **97**, 2274, 2724). — Kp_{20}: 181°. Unlöslich in Kalilauge. — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure unter Einleiten von Wasserdampf 2-Methyl-hydrindon-(1).

Semicarbazon des Äthylesters $C_{14}H_{17}O_3N_3 = CH_3 \cdot C_9H_6(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus verd. Methanol). F: 150° (MITCHELL, THORPE, *Soc.* **97**, 2275).

4. Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{12}O_3$.

1. ***γ-Oxo-ε-phenyl-δ-amylen-α-carbonsäure, β-Cinnamoyl-propionsäure, δ-Benzal-lävulinsäure*** $C_{12}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 735).* Wird im Organismus des Hundes in Phenacetursäure und geringe Mengen rechtsdrehende α-Oxy-γ-phenyl-buttersäure übergeführt (KNOOP, OESER, *H.* **89**, 147).

δ-[3-Chlor-benzal]-lävulinsäure $C_{12}H_{11}O_3Cl = C_6H_4Cl \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Chlor-benzaldehyd und Lävulinsäure in alkal. Lösung (HENKE, Dissertation [Halle 1891], S. 31; vgl. ERDMANN, *A.* **258**, 132). — Nadeln (aus Wasser). F: 127,5—128°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, Chloroform und Ligroin. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blaustichig gelbroter Farbe.

2. ***Derivat einer α-Oxo-ε-phenyl-amylen-α-carbonsäure mit unbekannter Lage der Doppelbindung*** $C_{12}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot C_4H_6 \cdot CO \cdot CO_2H$.

Dibromid des Cinnamalbrenztraubensäureäthylesters $C_{14}H_{14}O_3Br_2 = C_6H_5 \cdot C_4H_4Br_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben dem Tetrabromid aus Cinnamalbrenztraubensäureäthylester und Brom in Chloroform (CIUSA, *G.* **49** I, 167). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 86°. Löslich in kaltem Alkohol und in heißem Ligroin, unlöslich in Wasser.

3. ***α-Oxo-α-phenyl-δ-amylen-β-carbonsäure, Allyl-benzoyl-essigsäure*** $C_{12}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CO_2H$.

l-Menthylester $C_{22}H_{30}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Durch Einw. von Allylbromid auf die Natriumverbindung des Benzoylessigsäure-l-menthylesters in Alkohol (RUPE, *A.* **395**, 104). — Nadeln. F: 53°. $[\alpha]_D^{20}$: —51,4° (in Benzol; p = 10). — Gibt in Alkohol mit Eisenchlorid eine violettrote Färbung.

4. ***γ-Phenyl-β-acetyl-vinylessigsäure, β-Benzal-lävulinsäure*** $C_{12}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 735).* Gibt mit Benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge β.δ-Dibenzal-lävulinsäure (S. 377) (HENKE, Dissertation [Halle 1891], S. 28).

5. Oxo-carbonsäuren $C_{13}H_{14}O_3$.

1. ***ε-Oxo-α-phenyl-γ-hexylen-γ-carbonsäure, γ-Phenyl-α-acetonyliden-buttersäure*** $C_{13}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2H):CH\cdot CO\cdot CH_3$[1]. *B.* Durch Einw. von verd. Salzsäure auf β-Phenäthyl-acetonyl-glykolsäure (BOUGAULT, *C. r.* **155**, 479). — F: 95°.

2. ***β-Oxo-ζ-phenyl-ε-hexylen-γ-carbonsäure, α-Cinnamyl-acetessigsäure*** $C_{13}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

l-Menthylester $C_{23}H_{32}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Durch Einw. von Cinnamylbromid auf die Natriumverbindung des Acetessigsäure-l-menthylesters (RUPE, *A.* **395**, 97). — Nicht ganz rein erhalten. $[\alpha]_D^{20}$: —41,3° (in Benzol; p = 10). — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine bordeauxrote Färbung.

6. 3-Phenyl-cyclohexanon-(5)-essigsäure-(1), 5-Oxo-3-phenyl-cyclohexylessigsäure $C_{14}H_{16}O_3 = H_2C<\begin{matrix}CH(C_6H_5)\cdot CH_2\\ CO\text{———}CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 739).*

Gibt mit 4.4′-Bis-[α-methyl-hydrazino]-diphenylmethan eine amorphe, bei 175° schmelzende Verbindung $C_{43}H_{42}O_4N_2$ (v. BRAUN, *B.* **43**, 1500).

Methylester $C_{15}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot C_6H_8O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 739).* *B.* Aus dem Dimethylester der 4(oder 2)-Phenyl-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(1)-essigsäure-(2 oder 4) beim Erhitzen mit Wasser auf 200° (MEERWEIN, *A.* **398**, 247).

7. p-Menthanon-(3)-[α-phenylessigsäure]-(2), α-[6-Oxo-2-methyl-5-isopropyl-cyclohexyl]-phenylessigsäure $C_{18}H_{24}O_3 =$

$$H_2C<\begin{matrix}CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO\\ CH_2\text{———}CH(CH_3)\end{matrix}>CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H.$$

Nitril, 2-[α-Cyan-benzyl]-p-menthanon-(3), Hydrocyanid des Benzalmenthons $C_{18}H_{23}ON = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_7O(CH_3)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Durch Umsetzung von festem oder öligem aktivem Hydrochlorbenzalmenthon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 203) mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (BOEDTKER, *Bl.* [4] **23**, 64). — Wurde in 7 stereoisomeren Formen isoliert. Man erhält bei kurzer Reaktionsdauer die instabile Form I, die sich bei längerem Kochen des Reaktionsgemisches über die Zwischenstufen II, III, IV und V in die stabile Form VI umwandelt; die Form VII findet sich in geringer Menge in den Mutterlaugen von VI. Die Form I ist hellgelb, die übrigen Formen sind farblos. — Form I. Feine hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 193° (korr.). $[\alpha]_D^{14}$: —83,2° (in Benzol). Leicht löslich in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln. Kryoskopisches Verhalten in Benzol: B. — Form II. Ziemlich dicke Prismen. F: 158°. Optisch inaktiv. Ziemlich schwer löslich in Benzol. — Form III. Lange Prismen (aus Alkohol). F: 148°. Bildet mit der Form IV ein bei ca. 83° schmelzendes Eutektikum. $[\alpha]_D^{18}$: +78,7° (in Benzol). — Form IV. Tafeln. F: 124°. $[\alpha]_D^{18}$: —53,3° (in Benzol). — Form V. Seidige Nadeln. F: 183°. $[\alpha]_D^{16}$: —58,5° (in Benzol). — Form VI. Undurchsichtige Nadeln (aus Alkohol). F: 201° (korr.). Optisch inaktiv. Kryoskopisches Verhalten in Benzol: B. — Form VII. Undurchsichtige Nadeln. F: 205° (korr.). Anscheinend inaktiv — Die Form VI wird durch alkoh. Kalilauge langsam unter Bildung eines harzigen Produkts verseift.

8. 4.7-Dimethyl-2.2-diäthyl-6-diäthylacetyl-hydrinden-carbonsäure-(5) $C_{22}H_{32}O_3$,

s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4.7-Dimethyl-2.2-diäthyl-5.6-diäthylmalonyl-hydrinden (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 387) mit 50%iger Kalilauge (FREUND, FLEISCHER, *A.* **414**, 24). — Nadeln (aus Ligroin). F: 123—125°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Petroläther. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbe Färbung.

Formel: $(C_2H_5)_2C<\begin{matrix}CH_2\\ CH_2\end{matrix}>C_6(CH_3)_2(CO_2H)\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)_2$ (Benzolring mit CH_3 oben und unten, CO_2H und $CO\cdot CH(C_2H_5)_2$ rechts)

[1]) Zur Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] veröffentlichte Arbeit von CORDIER, *C. r.* **186**, 869.

f) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_3$.

1. α-Oxo-ε-phenyl-β.δ-pentadien-α-carbonsäure, Cinnamalbrenztraubensäure $C_{12}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CO_2H$ *(S. 742)*. *B.* {Aus Brenztraubensäure .... (ERLENMEYER, *B.* 37, 1319}; LUBRZYNSKA, SMEDLEY, *Biochem. J.* 7, 377). — Bei der Oxydation des Kaliumsalzes mit Wasserstoffperoxyd in Alkohol erhält man Cinnamalessigsäure (L., SM.). Gibt mit Brom in Chloroform ein Tetrabromid (S. 339) (CIUSA, *G.* **49** I, 167). Das Natriumsalz liefert beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol das Natriumsalz des Cinnamalbrenztraubensäureoxims; aus der mit Alkali versetzten Mutterlauge erhält man Cinnamalessigsäurenitril (C., BERNARDI, *R. A. L.* [5] **19** II, 58; *G.* **41** I, 154; C., BERNARDIS, *R. A. L.* [5] **22** I, 710; *G.* **44** I, 62); behandelt man die freie Säure mit salzsaurem Hydroxylamin in siedendem Alkohol, so erhält man Cinnamalbrenztraubensäureäthylester-oxim (C., BERNARDIS). — Das Phenylhydrazon existiert in einer roten Form vom Schmelzpunkt 168° und in einer gelben Form vom Schmelzpunkt 175—176°; das p-Nitrophenylhydrazon schmilzt bei 215° (C., BERNARDI, *G.* **41** I, 153).

Cinnamalbrenztraubensäure-oxim $C_{12}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Cinnamalbrenztraubensäure und salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart von Natriumacetat in Alkohol (CIUSA, BERNARDIS, *R. A. L.* [5] **22** I, 710; *G.* **44** I, 62; vgl. C., BERNARDI, *R. A. L.* [5] **19** II, 59; *G.* **41** I, 155). — Nadeln mit $^1/_2H_2O$ (aus verd. Alkohol). F: 168° (Zers.). Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. — Färbt sich beim Aufbewahren im Exsiccator gelb. Gibt mit Eisenchlorid eine kirschrote Färbung. — $NaC_{12}H_{10}O_3N$. Gelbliche Krystalle (aus Wasser). Unlöslich in siedendem Alkohol und in kaltem Wasser, löslich in siedendem Wasser. — $CuC_{12}H_9O_3N$. Apfelgrün. Unlöslich in Alkohol, schwer in Wasser.

Cinnamalbrenztraubensäure-methylester $C_{13}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Cinnamalbrenztraubensäure durch Erhitzen mit Dimethylsulfat (CIUSA, *G.* **49** I, 166). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 126°.

Cinnamalbrenztraubensäure-äthylester $C_{14}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cinnamalbrenztraubensäure und alkoh. Salzsäure (CIUSA, BERNARDI, *G.* **41** I, 154). — Gelbe Nadeln. F: 99—100°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. — Gibt mit Brom in Chloroform ein Dibromid (S. 347) und ein Tetrabromid (S. 339) (C., *G.* **49** I, 167). Liefert bei der Einw. von salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol Cinnamalbrenztraubensäureäthylester-oxim; führt man die Reaktion bei Gegenwart von Natriumacetat aus, so erhält man außerdem die Verbindung $C_{24}H_{28}O_8N_4$ vom Schmelzpunkt 213° (s. u.) und die Verbindung $C_{26}H_{32}O_8N_4$ vom Schmelzpunkt 198° (s. u.) (C., BERNARDIS, *R. A. L.* [5] **22** I, 708; *G.* **44** I, 57; vgl. C., BERNARDI, *R. A. L.* [5] **19** II, 59; *G.* **41** I, 156). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 123°, das p-Nitro-phenylhydrazon bei 199—201° (C., BERNARDI, *G.* **41** I, 154).

Verbindung $C_{24}H_{28}O_8N_4$ vom Schmelzpunkt 213°. Ist vielleicht als

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot HC \cdot N(OH) \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2H \\ HO_2C \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot HC \cdot N(OH) \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \end{array}$$

zu formulieren. — *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid auf Cinnamalbrenztraubensäureäthylester in Gegenwart von Natriumacetat in Alkohol (CIUSA, BERNARDIS, *R. A. L.* [5] **22** I, 708; *G.* **44** I, 57; vgl. C., BERNARDI, *R. A. L.* [5] **19** II, 59; *G.* **41** I, 156). — Blättchen mit 1 $C_2H_5 \cdot OH$ (aus Alkohol) (C., BERNARDIS). F: 213° (Zers.) (C., BERNARDI). — Reduziert FEHLINGsche Lösung nicht (C., BERNARDIS). Gibt beim Behandeln mit Sodalösung das Natriumsalz einer isomeren Verbindung $C_{24}H_{28}O_8N_4$ (Schuppen, F: 205°; $Na_2C_{24}H_{26}O_8N_4$, Nadeln) (C., BERNARDIS). Die alkoholhaltige Substanz liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure oder verd. Schwefelsäure geringe Mengen einer Verbindung $C_{26}H_{32}O_8N_4$ (Nadeln, F: 207°) (C., BERNARDIS). Gibt ein schwer lösliches grünes Kupfersalz; gibt mit Eisensalzen rote Färbungen (C., BERNARDIS).

Verbindung $C_{26}H_{32}O_8N_4$ vom Schmelzpunkt 198°. *B.* Neben anderen Verbindungen aus Cinnamalbrenztraubensäureäthylester und Hydroxylaminhydrochlorid in Gegenwart von Natriumacetat in Alkohol (CIUSA, BERNARDIS, *R. A. L.* [5] **22** I, 710; *G.* **44** I, 60). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 198°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in Wasser, Äther, Ligroin und Chloroform. Löslich in Alkalien. — Gibt die Reaktionen der Hydroxamsäuren.

Cinnamalbrenztraubensäure-äthylester-oxim $C_{14}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cinnamalbrenztraubensäure oder ihrem Äthylester durch Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid in Alkohol (CIUSA, BERNARDIS, *R. A. L.* [5] **22** I, 710; *G.* **44** I, 62, 64). Durch Verestern von Cinnamalbrenztraubensäure-oxim mit alkoh. Salzsäure (C., B., *R. A. L.* [5] **22** I, 711; *G.* **44** I, 63). — Gelbliche Nadeln. F: 181°. Sehr wenig löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Benzol und Ligroin. Löslich in Alkalien mit gelblicher Farbe, unlöslich in Sodalösung.

2. β-Oxo-ζ-phenyl-γ.ε-hexadien-γ-carbonsäure, α-Cinnamal-acetessigsäure $C_{13}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester, Cinnamalacetessigester $C_{15}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 743)*. Kp_{18}: 217—220°; $D_4^{17,4}$: 1,0823; $n_\alpha^{17,4}$: 1,6043; $n_D^{17,4}$: 1,6155; $n_\beta^{17,4}$: 1,6622 (AUWERS, EISENLOHR, *J. pr.* [2] **84**, 91, 92).

3. Oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{14}O_3$.

1. *ζ-Oxo-α-phenyl-α.γ-heptadien-δ-carbonsäure, α-Cinnamal-lävulinsäure* $C_{14}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Neben geringeren Mengen des Äthylesters beim Erwärmen von Bis-[5-oxo-2-methyl-4-cinnamal-tetrahydrofuryl-(2)]-äther (Syst. No. 2512) mit Soda und verd. Alkohol auf dem Wasserbad (BORSCHE, *B.* **48**, 848). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 154—155°.

Äthylester $C_{16}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbliche Spieße (aus Ligroin). F: 62—63° (BORSCHE, *B.* **48**, 848).

2. *1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(1)-on-(5)-carbonsäure-(2)* $C_{14}H_{14}O_3 = OC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH(C_6H_5)\\CH_2 — C(CH_3)\end{smallmatrix}>C\cdot CO_2H$.

Methylester $C_{15}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot C_6H_5O(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-carbonsäure-(2)-methylester (s. u.) durch Auflösen in Natriummethylat-Lösung und Eingießen der Lösung in kalte verdünnte Schwefelsäure (DIECKMANN, *B.* **45**, 2694). — Krystalle (aus 60%igem Methanol). F: 60°. In allen Lösungsmitteln leichter löslich als 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-carbonsäure-(2)-methylester. — Geht bei der Destillation unter vermindertem Druck, bei längerem Kochen der alkoh. Lösung, namentlich in Gegenwart von Piperidin oder Natriumäthylat, sowie beim Aufbewahren einer mit Kaliumacetat versetzten alkoh. Lösung größtenteils in 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-carbonsäure-(2)-methylester über. Beim Eingießen einer alkoh. Lösung des Natriumsalzes in Benzoldiazoniumacetat-Lösung erhält man das 6-Phenylhydrazon des 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(1)-dion-(5.6)-carbonsäure-(2)-methylesters (Syst. No. 2049).

Semicarbazon des Methylesters $C_{16}H_{19}O_3N_3 = C_6H_5\cdot C_6H_5(CH_3)(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 210° (DIECKMANN, *B.* **45**, 2694).

Äthylester $C_{16}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot C_6H_5O(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 744)*. Geht bei der Destillation und beim Kochen mit Natriumacetat in Alkohol in 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester über (DIECKMANN, *B.* **45**, 2692). Durch Eingießen einer alkoh. Lösung des Natriumsalzes in Benzoldiazoniumacetat-Lösung erhält man das 6-Phenylhydrazon des 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(1)-dion-(5.6)-carbonsäure-(2)-äthylesters (Syst. No. 2049).

3. *1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-carbonsäure-(2)* $C_{14}H_{14}O_3 = OC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH(C_6H_5)\\CH = C(CH_3)\end{smallmatrix}>CH\cdot CO_2H$.

Methylester $C_{15}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot C_6H_5O(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Dimethylester oder dem Diäthylester der 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4) („Benzal-bis-acetessigsäure") durch Einw. von siedender Natriummethylat-Lösung (DIECKMANN, *B.* **45**, 2693). — Nadeln (aus Methanol). F: 89—90°. Kp_{20}: 220—225°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin, fast unlöslich in Wasser. — Löst sich in Natriummethylat-Lösung mit gelber Farbe unter Bildung eines Natriumsalzes; gießt man die Lösung in kalte verdünnte Schwefelsäure, so erhält man 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(1)-on-(5)-carbonsäure-(2)-methylester (s. o.). Entfärbt kalte alkoholische Bromlösung nicht. Gibt in alkoh. Lösung keine Eisenchlorid-Reaktion.

Semicarbazon des Methylesters $C_{16}H_{19}O_3N_3 = C_6H_5\cdot C_6H_5(CH_3)(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Blättchen (aus 50%igem Alkohol). F: 183° (DIECKMANN, *B.* **45**, 2693).

4. 1.7.7-Trimethyl-2-phenyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(6)-carbonsäure-(5), 6-Phenyl-campher-carbonsäure-(3) $C_{17}H_{20}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Phenyl-campher (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 210) durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Natrium-Kalium-amid und CO_2 (BREDT, *J. pr.* [2] **98**, 104). — F: 149—150° (Zers.). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat Phenylcampherchinon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 387).

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot HC—C(CH_3)—CO \\ \quad | \quad\quad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C—CH———CH\cdot CO_2H \end{array}$$

g) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_3$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_8O_3$.

1. ***1.2-Benzo-cycloheptatrien-(1.3.6)-on-(5)-carbonsäure-(4)*** $C_{12}H_8O_3 = C_6H_4 < \begin{matrix} CH:C(CO_2H) \\ CH=\!=\!=CH \end{matrix} > CO$ *(S. 745)*. Gibt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im Rohr auf 200° 1.2-Benzo-cycloheptatrien-(1.3.6)-on-(5) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 212) (THIELE, WEITZ, *A.* **377**, 7).

2. ***8¹-Oxo-8-methyl-naphthalin-carbonsäure-(1), 8-Formyl-naphthoesäure-(1), Naphthaldehyd-(1)-carbonsäure-(8), Naphthalaldehydsäure*** bezw. ***Oxynaphthalid*** $C_{12}H_8O_3$, s. nebenstehende Formeln *(S. 746)*. *B.* Entsteht anscheinend bei der Oxydation von Sapindus-Sapogenin (Syst. No. 4776) mit heißer wäßriger Permanganat-Lösung (WINTERSTEIN, MAXIM, *Helv.* **2**, 202).

$C_{10}H_6(CHO)(CO_2H)$ bezw. $C_{10}H_6 < \begin{matrix} CH(OH) \\ CO \end{matrix} > O$

2. Oxo-carbonsäuren $C_{13}H_{10}O_3$.

1. ***α-Oxo-β-[naphthyl-(1)]-propionsäure, α-Naphthylbrenztraubensäure*** $C_{13}H_{10}O_3 = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$.

α-Benzimino-β-[naphthyl-(1)]-propionsäure bezw. **α-Benzamino-β-[naphthyl-(1)]-acrylsäure** $C_{20}H_{15}O_3N = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ bezw. $C_{10}H_7\cdot CH:C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Man kocht das aus Naphthaldehyd-(1) und Hippursäure durch Erhitzen mit Natriumacetat und Acetanhydrid erhältliche 2-Phenyl-4-[naphthyl-(1)-methylen]-oxazolon-(5) (Syst. No. 4287) mit 5%iger Kalilauge (KIKKOJI, *Bio. Z.* **35**, 68). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 221° (unkorr.). Sehr leicht löslich in Methanol und Aceton, leicht in kaltem Alkohol, Essigester, Chloroform und in warmem Xylol, sehr wenig löslich in Äther, unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in verd. Kalilauge α-Benzamino-β-[naphthyl-(1)]-propionsäure.

2. ***α-Oxo-β-[naphthyl-(2)]-propionsäure, β-Naphthylbrenztraubensäure*** $C_{13}H_{10}O_3 = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von α-Benzimino-β-[naphthyl-(2)]-propionsäure (s. u.) mit ca. 16%iger Kalilauge (KIKKOJI, *Bio. Z.* **35**, 76). — Nadeln und Blättchen (aus verd. Alkohol oder aus Toluol + Petroläther). F: 192° (Zers.) (K.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer in Wasser, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, kaltem Benzol und kaltem Chloroform (K.). — Gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in neutraler wäßriger Lösung β-Naphthylessigsäure (FRIEDMANN, TÜRK, *Bio. Z.* **55**, 472). — Geht im Organismus des Hundes bei subcutaner Injektion in β-Naphthylessigsäure, bei Verfütterung in β-Naphthylessigsäure und Hippursäure über (F., T., *Bio. Z.* **55**, 475; vgl. K., *Bio. Z.* **35**, 83). — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine grüne Färbung (K., *Bio. Z.* **35**, 77).

α-Benzimino-β-[naphthyl-(2)]-propionsäure bezw. **α-Benzamino-β-[naphthyl-(2)]-acrylsäure** $C_{20}H_{15}O_3N = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ bezw. $C_{10}H_7\cdot CH:C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Man kocht das durch Erhitzen von Naphthaldehyd-(2) und Hippursäure mit Natriumacetat und Acetanhydrid erhältliche 2-Phenyl-4-[naphthyl-(2)-methylen]-oxazolon-(5) (Syst. No. 4287) mit 5%iger Kalilauge (KIKKOJI, *Bio. Z.* **35**, 73). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Methanol). F: 229—230° (Zers.). Leicht löslich in kaltem Alkohol und in warmem Methanol und Aceton, schwer in Äther, Essigester und Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther. Leicht löslich in Kalilauge, schwer in kalter Natronlauge. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in verd. Kalilauge α-Benzamino-β-[naphthyl-(2)]-propionsäure. Gibt beim Kochen mit ca. 16%iger Kalilauge β-Naphthyl-brenztraubensäure.

[1-Nitro-naphthyl-(2)]-brenztraubensäure $C_{13}H_9O_5N = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 1-Nitro-2-methyl-naphthalin mit Oxalsäurediäthylester und Natriumäthylat in alkoh. Lösung (MAYER, OPPENHEIMER, *B.* **49**, 2140). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich von 197° an, schmilzt bei 206°. — Gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in verd. Natronlauge [1-Nitro-naphthyl-(2)]-essigsäure (M., O., *B.* **49**, 2141), mit Permanganat in alkal. Lösung 1-Nitro-naphthaldehyd-(2) und 1-Nitro-naphthoesäure-(2) (M., O., *B.* **51**, 1241), mit Natriumhypobromit-Lösung 1-Nitro-naphthoesäure-(2) (M., O., *B.* **51**, 1242). Gibt bei der Einw. von Natriumnitrit und heißer verdünnter Salzsäure [1-Nitro-naphthyl-(2)]-essigsäurenitril(?) (M., O., *B.* **51**, 1243). Liefert bei der Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak oder mit Natriumamalgam und Wasser 6.7-Benzo-indol-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3263) (M., O., *B.* **51**, 1243). Bei der Destillation einer Lösung in verd. Natronlauge

mit Wasserdampf erhält man [1-Nitro-naphthyl-(2)]-acetaldehyd (M., O., *B.* **51**, 1244). — Löst sich in Alkalien mit rotbrauner Farbe; gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung (M., O., *B.* **49**, 2141).

[1-Nitro-naphthyl-(2)]-brenztraubensäuremethylester $C_{14}H_{11}O_5N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Braungelbe Krystalle. F: 130° (MAYER, OPPENHEIMER, *B.* **49**, 2141).

3. ***β-Oxo-α-[naphthyl-(1)]-propionsäure, α-Naphthyl-formyl-essigsäure*** bezw. ***β-Oxy-α-[naphthyl-(1)]-acrylsäure*** $C_{13}H_{10}O_3 = C_{10}H_7 \cdot CH(CHO) \cdot CO_2H$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot C(:CH \cdot OH) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{15}H_{14}O_3 = C_{10}H_7 \cdot CH(CHO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot C(:CH \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$.

a) Niedrigerschmelzende Form, α-Form. *B.* Neben der höherschmelzenden Form aus α-Naphthylessigsäureäthylester und Ameisensäureäthylester bei Gegenwart von Natrium in absol. Äther (WISLICENUS, ELVERT, *B.* **49**, 2823). Bildung aus der höherschmelzenden Form s. u. — Blättchen (aus Alkohol). F: 53—55°. — Chemisches Verhalten s. u. — $Cu(C_{15}H_{13}O_3)_2 + C_2H_5 \cdot OH$. *B.* Durch Umsetzung der niedrigerschmelzenden oder der höherschmelzenden Form des α-Naphthyl-formyl-essigsäureäthylesters mit Kupferacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung (W., E., *B.* **49**, 2825). Grüne Nadeln (aus Alkohol + Essigester). Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 118—120°, wird bei vorsichtigem Erhitzen auf 80° alkoholfrei und schmilzt dann bei 192—194°.

b) Höherschmelzende Form, β-Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form aus α-Naphthylessigsäureäthylester und Ameisensäureäthylester bei Gegenwart von Natrium in absol. Äther (WISLICENUS, ELVERT, *B.* **49**, 2823). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther oder aus Chloroform + Petroläther). F: 115—118°; der Schmelzpunkt sinkt beim Aufbewahren auf 90—95°. — Chemisches Verhalten s. unten.

Gegenseitige Umwandlungen und chemisches Verhalten der beiden Formen. Dunstet man benzolische Lösungen der höherschmelzenden Form nach einigem Aufbewahren ein, so erhält man die niedrigerschmelzende Form (WISLICENUS, ELVERT, *B.* **49**, 2824). Die wäßr. Lösung der durch Umsetzen von α-Naphthyl-formyl-essigsäureäthylester mit Kaliumäthylat in Äther erhältlichen Kaliumverbindung liefert beim Einleiten von CO_2 die niedrigerschmelzende Form, beim Zufügen von Kupfersulfat-Lösung das Kupfersalz, beim Zufügen von Eisenchlorid-Lösung das Eisensalz der niedrigerschmelzenden Form, während man beim Eintragen der Lösung in überschüssige 30%ige Schwefelsäure, Kupfersulfat-Lösung oder Eisenchlorid-Lösung die höherschmelzende Form erhält (W., E., *B.* **49**, 2826). Bei der Umsetzung mit Kupferacetat in verd. Alkohol gibt die niedrigerschmelzende Form sofort, die höherschmelzende Form nach einiger Zeit das Kupfersalz der niedrigerschmelzenden Form (W., E., *B.* **49**, 2825). Die niedrigerschmelzende Form gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine starke rotviolette Färbung, die auf Zusatz von Natriumacetat in Rot übergeht; die höherschmelzende Form zeigt die Reaktion nur, wenn sie vorher geschmolzen oder in Lösung erwärmt wurde (W., E., *B.* **49**, 2824, 2825). Die niedrigerschmelzende Form liefert beim Umsetzen mit Phenylisocyanat bei gewöhnlicher Temperatur unter sorgfältigem Ausschluß von Alkali und nachfolgenden Umkrystallisieren aus Alkohol eine Verbindung $C_{24}H_{25}O_5N$ (Nadeln, F: 79—80°), die bei vorsichtigem Erhitzen auf 50—60° in eine etwas unterhalb 79° unscharf schmelzende Verbindung $C_{22}H_{19}O_4N$ übergeht; die höherschmelzende Form reagiert unter den gleichen Bedingungen nicht mit Phenylisocyanat (W., E., *B.* **49**, 2827).

4. ***β-Oxo-α-[naphthyl-(2)]-propionsäure, β-Naphthyl-formyl-essigsäure*** bezw. ***β-Oxy-α-[naphthyl-(2)]-acrylsäure*** $C_{13}H_{10}O_3 = C_{10}H_7 \cdot CH(CHO) \cdot CO_2H$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot C(:CH \cdot OH) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{15}H_{14}O_3 = C_{10}H_7 \cdot CH(CHO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot C(:CH \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$.

a) Niedrigerschmelzende Form, α-Form. *B.* Neben der höherschmelzenden Form aus β-Naphthylessigsäureäthylester und Ameisensäureäthylester bei Gegenwart von Natrium in Äther; man löst das Reaktionsprodukt in Alkohol, schüttelt mit überschüssiger wäßriger Kupferacetat-Lösung und zerlegt das erhaltene Kupfersalz bei Gegenwart von Äther mit verd. Schwefelsäure (WISLICENUS, ELVERT, *B.* **49**, 2828). Bildung aus der höherschmelzenden Form s. S. 353. — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 50—51°. — Chemisches Verhalten s. S. 353. — $Cu(C_{15}H_{13}O_3)_2$. Grüne Prismen (aus Benzol + Petroläther), weißlich grüne Nadeln (aus Alkohol). F: 186—188°.

b) Höherschmelzende Form, β-Form. *B.* Man setzt die niedrigerschmelzende Form mit Kaliumäthylat in Äther um, löst das entstandene Kaliumsalz in Wasser und läßt die Lösung in überschüssige kalte 30%ige Schwefelsäure einlaufen (WISLICENUS, ELVERT, *B.* **49**, 2828). — Nadeln (aus chlorwasserstoffhaltigem Chloroform durch Petroläther). F: 86—87°. — Chemisches Verhalten s. S. 353.

Gegenseitige Umwandlungen und chemisches Verhalten der beiden Formen. Die höherschmelzende Form wandelt sich beim Aufbewahren teilweise in die niedrigerschmelzende um (WISLICENUS, ELVERT, *B.* **49**, 2830). Die wäßr. Lösung der durch Umsetzen der niedrigerschmelzenden Form mit Kaliumäthylat in Äther erhältlichen Kaliumverbindung liefert beim Einleiten von CO_2 die niedrigerschmelzende Form, beim Zufügen von Kupfersulfat-Lösung das Kupfersalz, beim Zufügen von Eisenchlorid-Lösung das Eisensalz der niedrigerschmelzenden Form, während man beim Eintragen der Lösung in kalte 30%ige Schwefelsäure die höherschmelzende Form, beim Eintragen in Kupfersulfat-Lösung oder Eisenchlorid-Lösung Gemische aus der höherschmelzenden Form, basischen Metallsalzen und Salzen der niedrigerschmelzenden Form erhält, die sich an feuchter Luft langsam in die Salze der niedrigerschmelzenden Form umwandeln (W., E., *B.* **49**, 2829, 2830). Mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung gibt die niedrigerschmelzende Form sofort, die höherschmelzende nach einiger Zeit eine blauviolette Färbung, die auf Zusatz von Natriumacetat in Rot übergeht (W., E., *B.* **49**, 2829).

3. Oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{12}O_3$.

1. ***1-Methyl-4-phenyl-2-acetyl-cyclobutadien-(1.3)-carbonsäure-(3)***, 1-Methyl-4-phenyl-2-äthylon-cyclobutadien-(1.3)-carbonsäure-(3) $C_{14}H_{12}O_3$ = $C_6H_5\cdot C:C\cdot CO_2H$ / $CH_3\cdot C:C\cdot CO\cdot CH_3$ (*S. 747*). Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **99**, 113.

2. ***γ-Oxo-γ-[naphthyl-(1)]-buttersäure, β-[Naphthoyl-(1)]-propionsäure*** $C_{14}H_{12}O_3 = C_{10}H_7\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben β-[Naphthoyl-(2)]-propionsäure aus Naphthalin und Bernsteinsäureanhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (GIUA, *B.* **47**, 2115). — F: 118°. — Gibt einen öligen Methylester.

3. ***γ-Oxo-γ-[naphthyl-(2)]-buttersäure, β-[Naphthoyl-(2)]-propionsäure*** $C_{14}H_{12}O_3 = C_{10}H_7\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Naphthalin und Bernsteinsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (BORSCHE, SAUERNHEIMER, *B.* **47**, 1645; GIUA, *B.* **47**, 2115), neben β-[Naphthoyl-(1)]-propionsäure (G.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 172° (B., S.), 165° (G.). — Gibt bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure β-Naphthoesäure (G.). Liefert bei der Kalischmelze β-Naphthoesäure und Naphthalin (B., S.).

Oxim, γ-Oximino-γ-[naphthyl-(2)]-buttersäure $C_{14}H_{13}O_3N = C_{10}H_7\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 135—136° (BORSCHE, SAUERNHEIMER, *B.* **47**, 1647).

Methylester $C_{15}H_{14}O_3 = C_{10}H_7\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Prismatische Krystalle. F: 74° (GIUA, *G.* **47** I, 92; vgl. *B.* **47**, 2116). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbe Färbung.

Äthylester $C_{16}H_{16}O_3 = C_{10}H_7\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 47° bis 48° (BORSCHE, SAUERNHEIMER, *B.* **47**, 1646). — Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und alkoh. Salzsäure γ-[Naphthyl-(2)]-buttersäureäthylester (B., *B.* **52**, 2083).

4. Oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{14}O_3$.

1. ***8-Isobutyryl-naphthalin-carbonsäure-(1), 8-Isobutyryl-naphthoesäure-(1)*** $C_{15}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2.2-Dimethyl-perinaphthindandion-(1.3) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 401) mit konz. Kalilauge (FREUND, FLEISCHER, *A.* **399**, 208). — Säulen und Tafeln (aus Alkohol). Verändert sich von 154° an, F: 158,5—159°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in heißem Alkohol. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Isopropyliden-naphthalid (Syst. No. 2467) (FR., FL., *A.* **399**, 215). Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure im Rohr bei 125° Naphthalsäureanhydrid (FR., FL., *A.* **399**, 210). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine fluorescierende gelbgrüne Lösung (FR., FL., *A.* **399**, 239). — Ammoniumsalz. Prismen (FR., FL., *A.* **399**, 209). — Silbersalz. Mikroskopische Tafeln. Löslich in heißem Wasser. — Bariumsalz. Krystalle. Sehr wenig löslich.

Formel: $(CH_3)_2CH\cdot CO$ CO_2H (am Naphthalinring)

2. ***2(oder 1)-Isobutyryl-naphthalin-carbonsäure-(1 oder 2), 2(oder 1)-Isobutyryl-naphthoesäure-(1 oder 2)*** $C_{15}H_{14}O_3$, Formel I oder II. *B.* Aus Dimethyl-1.2-naphthindandion (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 400) beim Kochen mit konz. Kalilauge (FREUND, FLEISCHER, *A.* **399**, 209). — Säulen oder Spieße (aus verd. Alkohol oder aus Benzol).

Formeln: I. Naphthalin mit CO_2H und $\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$; II. Naphthalin mit $CO\cdot CH(CH_3)_2$ und $\cdot CO_2H$

F: ca. 153—154°. Leicht löslich in kaltem Alkohol und in warmem Äther und Benzol, sehr

wenig in siedendem Ligroin. Reizt die Schleimhäute. — Bleibt beim Erhitzen bis auf 200° unverändert (FR., FL., *A.* **399**, 216). Liefert bei der Oxydation mit konz. Salpetersäure in Eisessig Naphthalin-dicarbonsäure-(1.2); beim Erhitzen mit Salpetersäure auf 120—130° im Rohr entsteht eine bei 188—189° unter Zersetzung schmelzende Verbindung $C_9H_4O_5$ (FR., FL., *A.* **399**, 211). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos (FR., FL., *A.* **399**, 239).

3. ***3-Isobutyryl-naphthalin-carbonsäure-(2), 3-Isobutyryl-naphthoesäure-(2)*** $C_{15}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Dimethyl-2.3-naphthindandion (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 400) beim Kochen mit konz. Kalilauge (FREUND, FLEISCHER, *A.* **399**, 210). — Nadeln (aus Alkohol). F: 164—165,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in 3-Isopropyliden-5.6-benzo-phthalid (Syst. No. 2467) über (FR., FL., *A.* **399**, 217). Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Naphthalin-dicarbonsäure-(2.3) (FR., FL., *A.* **399**, 213). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine grüngelbe fluorescierende Lösung (FR., FL., *A.* **399**, 239).

$\cdot CO_2H$ / $\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$

5. Oxo-carbonsäuren $C_{17}H_{18}O_3$.

1. ***8-Diäthylacetyl-naphthalin-carbonsäure-(1), 8-Diäthylacetyl-naphthoesäure-(1)*** $C_{17}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.2-Diäthyl-perinaphthindandion-(1.3) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 404) beim Kochen mit konz. Kalilauge (FREUND, FLEISCHER, *A.* **402**, 61). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 152° (Zers.). Sehr leicht löslich in warmem Benzol, Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform, sehr wenig in Ligroin. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Diäthylmethylen-naphthalid (Syst. No. 2467). Gibt bei der Oxydation mit konz. Salpetersäure in Eisessig Naphthalsäureanhydrid. Reagiert nicht mit Phenylhydrazin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüngelber Fluorescenz.

$(C_2H_5)_2CH\cdot CO$ CO_2H

Methylester $C_{18}H_{20}O_3 = (C_2H_5)_2CH\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2\cdot CH_3$. Krystallpulver (aus Alkohol). F: 87—88° (FREUND, FLEISCHER, *A.* **402**, 63). Sehr leicht löslich in Benzol, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff.

2. ***2(oder 1)-Diäthylacetyl-naphthalin-carbonsäure-(1 oder 2), 2(oder 1)-Diäthylacetyl-naphthoesäure-(1 oder 2)*** $C_{17}H_{18}O_3$, Formel I oder Formel II. Zur Konstitution vgl. FREUND, FLEISCHER, *A.* **402**, 54. — *B.* Aus Diäthyl-1.2-naphthindandion (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 404) beim Kochen mit konz. Kalilauge (FR., FL., *A.* **373**, 320). — Nadeln (aus verd. Alkohol), Krystalle (aus Benzol). F: 168° (FR., FL., *A.* **402**, 65 Anm. 1). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 3-Diäthylmethylen-4.5 (oder 6.7)-benzo-phthalid (Syst. No. 2467) (FR., FL., *A.* **402**, 65). Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig Naphthalin-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (FR., FL., *A.* **402**, 65). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter, allmählich in Gelb übergehender Farbe (FR., FL., *A.* **373**, 335).

I. CO_2H / $\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)_2$ II. $CO\cdot CH(C_2H_5)_2$ / $\cdot CO_2H$

3. ***3-Diäthylacetyl-naphthalin-carbonsäure-(2), 3-Diäthylacetyl-naphthoesäure-(2)*** $C_{17}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. FREUND, FLEISCHER, *A.* **402**, 53, 54. — *B.* Aus Diäthyl-2.3-naphthindandion (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 404) beim Kochen mit konz. Kalilauge (FREUND, FLEISCHER, *A.* **373**, 319). — Mikroskopische Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 128—130°. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 3-Diäthylmethylen-5.6-benzo-phthalid (Syst. No. 2467) (FR., FL., *A.* **402**, 66). Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig Naphthalin-dicarbonsäure-(2.3) (FR., FL., *A.* **402**, 68), bei der Oxydation mit Salpetersäure im Rohr bei 120—140° Benzol-tricarbonsäure-(1.2.4) (FR., FL., *A.* **373**, 321; **402**, 54). Liefert beim Erhitzen mit Phenylhydrazin 4-Oxo-1-diäthylmethyl-3-phenyl-3.4-dihydro-6.7-benzo-phthalazin (Syst. No. 3571) (FR., FL., *A.* **402**, 67). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und schwacher gelbgrüner Fluorescenz (FR., FL., *A.* **373**, 335).

$\cdot CO_2H$ / $\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)_2$

6. d-Campheryliden-(3)-phenylessigsäure

$C_{18}H_{20}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit und Schwefelsäure auf das Amid (S. 355) (FORSTER, WITHERS, *Soc.* **101**, 1339). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 186°. $[\alpha]_D$: +233° (in Chloroform; c = 1). Leicht löslich in Benzol, Essigester, Methanol und Eisessig, unlöslich in Petroläther.

$H_2C—C(CH_3)—CO$ / $C(CH_3)_2$ / $H_2C—CH——C:C(C_6H_5)\cdot CO_2H$

Amid $C_{18}H_{21}O_2N = C_8H_{14}<\overset{CO}{\underset{C:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2}{|}}$. *B.* Aus Phenylcyanmethylencampher (s. u.) beim Kochen mit alkoh. Natronlauge (FORSTER, WITHERS, *Soc.* **101**, 1338). — Tafeln (aus verd. Alkohol); schmilzt bei 97°, erstarrt wieder und schmilzt erneut bei 156°; zeigt nach dem Trocknen im Exsiccator den Schmelzpunkt 158°. Nadeln (aus Petroläther). $[\alpha]_D$: +281° (in Chloroform; c = 1). Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Benzol, wenig in heißem Petroläther. In konz. Schwefelsäure unverändert löslich. — Gibt mit Natriumnitrit und Schwefelsäure d-Campheryliden-(3)-phenylessigsäure.

Nitril, 3-[α-Cyan-benzal]-d-campher, Phenylcyanmethylencampher $C_{18}H_{19}ON = C_8H_{14}<\overset{CO}{\underset{C:C(C_6H_5)\cdot CN}{|}}$. *B.* Aus Phenylessigsäurenitril und [d-Campher]-chinon in Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol (FORSTER, WITHERS, *Soc.* **101**, 1337). — Schwefelgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 167°. $[\alpha]_D$: +246° (in Chloroform; c = 1). — Liefert mit Wasserstoffperoxyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge die Verbindung $C_{18}H_{21}O_3N$ (s. u.). Gibt beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser und nachfolgenden Kochen die Verbindung $C_{18}H_{20}O_3$ (s. u.). Gibt beim Kochen mit alkoh. Natronlauge das Amid (s. o.).

Verbindung $C_{18}H_{20}O_3$. *B.* Aus Phenylcyanmethylencampher durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure, Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser und nachfolgendes Kochen (FORSTER, WITHERS, *Soc.* **101**, 1338). — Prismen (aus Alkohol). F: 204°.

Verbindung $C_{18}H_{21}O_3N$. *B.* Durch Einw. von Wasserstoffperoxyd auf Phenylcyanmethylencampher in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (FORSTER, WITHERS, *Soc.* **101**, 1339). — Prismen mit 1 $C_2H_5\cdot OH$ (aus verd. Alkohol). F: 153°. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwerer in Benzol und Methanol, unlöslich in Petroläther. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe; beim Ausgießen der Lösung auf Eis erhält man eine Verbindung $C_{18}H_{19}O_2N$ (s. u.).

Verbindung $C_{18}H_{19}O_2N$. *B.* s. o. — Hellgelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 161° (FORSTER, WITHERS, *Soc.* **101**, 1340). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, unlöslich in siedendem Wasser. Leicht löslich in warmen Alkalilaugen unter Zersetzung.

h) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_3$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{10}O_3$.

1. *α-Oxo-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-Benzoyl-benzoesäure, Benzophenon-carbonsäure-(2)* $C_{14}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 747)*. *B.* Zur Bildung aus Phthalsäureanhydrid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid vgl. RUBIDGE, QUA, *Am. Soc.* **36**, 733. Bei der Umsetzung von Benzol mit Phthalylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff erst bei 0°, dann bei höchstens 15° (SCHEIBER, *A.* **389**, 123). Durch Oxydation von 2-Brom-3-phenyl-hydrindon-(1) mit Permanganat in siedendem Aceton (KOHLER, HERITAGE, BURNLEY, *Am.* **44**, 72). — Mol.-Refr. in Benzol-Lösung: EGERER, H. MEYER, *M.* **34**, 92. Ultraviolettes Absorptionsspektrum der freien Säure in Alkohol und Eisessig und der Salze in verd. Alkali: HANTZSCH, SCHWIETE, *B.* **49**, 215. — Beim Kochen mit Zinkstaub und ammoniakalischer Kupfersulfat-Lösung erhält man Diphenylmethan-carbonsäure-(2) (SCHOLL, NEOVIUS, *B.* **44**, 1080 Anm.). Beim Behandeln von 2-Benzoyl-benzoesäure in konz. Schwefelsäure mit Aluminiumpulver unter Kühlung erhält man das Dilacton $C_6H_4<\overset{C(C_6H_5)}{\underset{CO}{}}>O\;O<\overset{C(C_6H_5)}{\underset{CO}{}}>C_6H_4$ (Syst. No. 2776) (ECKERT, POLLAK, *M.* **38**, 16). 2-Benzoyl-benzoesäure gibt beim Erwärmen mit Thionylchlorid das normale 2-Benzoyl-benzoesäurechlorid (MARTIN, *Am. Soc.* **38**, 1143). Liefert bei der Behandlung mit Antimonpentachlorid Perchlor-2-benzoyl-benzoesäure, 1.2.3.4.5.6.7-Heptachlor-anthrachinon und geringere Mengen Tetrachlorphthalsäure und Hexachlorbenzol (STEINER, *M.* **36**, 828). Kinetik der Veresterung mit Methanol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 20°: SUDBOROUGH, TURNER, *Soc.* **101**, 239. 2-Benzoyl-benzoesäure gibt mit Methylmagnesiumjodid in Äther 3-Methyl-3-phenyl-phthalid (OSTERSETZER, *M.* **34**, 795). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb (SCH., N.; EG., H. MEYER, *M.* **34**, 79). — Das Natriumsalz schmeckt erst bitter, nach einiger Zeit süß (COHN, *P. C. H.* **55**, 741).

Methylester $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 748)*. Zur Konstitution vgl. EGERER, H. MEYER, *M.* **34**, 91; v. AUWERS, HEINZE, *B.* **52**, 586, 588. — *B.* Aus dem Pseudomethylester der 2-Benzoyl-benzoesäure durch kurzes Kochen mit Methanol und wenig Thio-

nylchlorid oder Schwefelsäure (E., MEY., *M.* **34**, 77). — F: 51,7° (MCMULLEN, *Am. Soc.* **38**, 1228), 52° (v. AU., H., *B.* **52**, 598). $D_4^{19,4}$: 1,1903 (v. AU., H.). $n_\alpha^{19,7}$: 1,5848; $n_D^{19,7}$: 1,591; $n_\beta^{19,7}$: 1,6087; $n_\gamma^{19,7}$: 1,6249 (v. AU., H.). Mol.-Refr. in Benzol-Lösung: E., MEY., *M.* **34**, 92. — Bei mehrstündigem Kochen mit Alkohol und wenig Thionylchlorid oder konz. Schwefelsäure erhält man den Äthylester der 2-Benzoyl-benzoesäure (E., MEY., *M.* **34**, 79).

Pseudomethylester, 3-Methoxy-3-phenyl-phthalid $C_{15}H_{12}O_3$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)(O\cdot CH_3)}{CO}>O$ s. Syst. No. 2514.

Äthylester $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 749)*. *B.* Beim Behandeln von 2-Benzoyl-benzoesäure mit Alkohol und Schwefelsäure (EGERER, H. MEYER, *M.* **34**, 78; v. AUWERS, HEINZE, *B.* **52**, 599). Aus dem Silbersalz der 2-Benzoyl-benzoesäure durch Behandeln mit Äthyljodid (E., M.). Durch kurzes Kochen von 2-Benzoyl-benzoesäurechlorid mit Alkohol (E., M.). Man kocht den Methylester oder den Pseudomethylester mit Alkohol und wenig Thionylchlorid oder konz. Schwefelsäure (E., M.). — Rhombische Tafeln (E., M.). F: 58° (v. AU., H.). $D_4^{64,4}$: 1,1221 (v. AU., H.). $n_\alpha^{64,5}$: 1,5541; $n_D^{64,5}$: 1,560; $n_\beta^{64,5}$: 1,5758 (v. AU., H.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: HANTZSCH, SCHWIETE, *B.* **49**, 215. — Geht bei ca. 50-stdg. Kochen mit Methanol und wenig Thionylchlorid oder konz. Schwefelsäure in den Methylester über (E., M.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos und wird nur langsam unter Verseifung citronengelb (Unterschied vom Pseudoäthylester) (E., M.).

Pseudoäthylester, 3-Äthoxy-3-phenyl-phthalid $C_{16}H_{14}O_3$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)(O\cdot C_2H_5)}{CO}>O$ s. Syst. No. 2514.

2-Benzoyl-benzoesäurechlorid, Benzophenon-carbonsäure-(2)-chlorid $C_{14}H_9O_2Cl$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot COCl$ *(S. 749)*. *B.* Beim Erwärmen von 2-Benzoyl-benzoesäure mit Thionylchlorid (MARTIN, *Am. Soc.* **38**, 1143). — Krystalle (aus Äther). F: 59—60°. — Verändert sich sehr leicht an feuchter Luft. Gibt beim Erhitzen mit Quecksilbercyanid im geschlossenen Rohr 2-Benzoyl-benzoylcyanid.

4-Chlor-2-benzoyl-benzoesäure, 5-Chlor-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_9O_3Cl = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$ *(S. 750)*. Krystalle (aus Xylol). F: 180,5° (EGERER, H. MEYER, *M.* **34**, 83). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist citronengelb.

Methylester $C_{15}H_{11}O_3Cl = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-2-benzoyl-benzoesäure, Methanol und konz. Schwefelsäure (EGERER, H. MEYER, *M.* **34**, 84). Durch Umlagerung von 4-Chlor-2-benzoyl-benzoesäure-pseudomethylester (Syst. No. 2514) (E., M.). — Monokline Krystalle (aus Petroläther). F: 102—104°.

Pseudomethylester, 5-Chlor-3-methoxy-3-phenyl-phthalid $C_{15}H_{11}O_3Cl$ = $C_6H_3Cl<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)(O\cdot CH_3)}{CO}>O$ s. Syst. No. 2514.

Chlorid $C_{14}H_8O_2Cl_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3Cl\cdot COCl$. Nadeln (aus Petroläther). F: 114—117° (EGERER, H. MEYER, *M.* **34**, 84). — Geht beim Erhitzen in 2-Chlor-anthrachinon über. Gibt mit Methanol 4-Chlor-2-benzoyl-benzoesäure-pseudomethylester (Syst. No. 2514).

2-[4-Chlor-benzoyl]-benzoesäure, 4'-Chlor-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_9O_3Cl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 750)*. Bei Reduktion mit Aluminiumpulver und konz. Schwefelsäure entsteht die Verbindung $\begin{matrix} C_6H_4\cdot C(C_6H_4Cl)\cdot C(C_6H_4Cl)\cdot C_6H_4 \\ CO—O \qquad O——CO \end{matrix}$ (Syst. No. 2776) (ECKERT, POLLAK, *M.* **38**, 16). — Das **Natriumsalz** schmeckt erst bitter, dann süß (COHN, *P. C. H.* **55**, 741).

Methylester $C_{15}H_{11}O_3Cl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-[4-Chlor-benzoyl]-benzoesäure, Methanol und konz. Schwefelsäure (EGERER, H. MEYER, *M.* **34**, 88). Aus 2-[4-Chlor-benzoyl]-benzoesäurepseudomethylester (Syst. No. 2514) beim Kochen mit Thionylchlorid und Methanol (E., M.). — Monokline Nadeln (aus Petroläther). F: 109—110°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos.

Pseudomethylester, 3-Methoxy-3-[4-chlor-phenyl]-phthalid $C_{15}H_{11}O_3Cl$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_4Cl)(O\cdot CH_3)}{CO}>O$ s. Syst. No. 2514.

Äthylester $C_{16}H_{13}O_3Cl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man kocht 2-[4-Chlor-benzoyl]-benzoesäuremethylester oder 2-[4-Chlor-benzoyl]-benzoesäurepseudomethylester (Syst. No. 2514) mit Alkohol und Schwefelsäure (EGERER, H. MEYER, *M.* **34**, 89). — Monoklin (?). F: 88°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos.

3.6-Dichlor-2-benzoyl-benzoesäure, 3.6-Dichlor-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_8O_3Cl_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO_2H$ *(S. 750)*. Prismen (aus Benzol). F: 168,5° (korr.) (ULLMANN, BILLIG, *A*. **381**, 14). Fast unlöslich in siedendem Wasser und Ligroin, leicht löslich in siedendem Eisessig (U., B.). — Beim Erhitzen mit Schwefelsäuremonohydrat auf 160° (U., B.) oder mit rauchender Schwefelsäure (10% SO_3) und Borsäure auf 100° (WALSH, WEIZMANN, *Soc*. **97**, 687) entsteht 1.4-Dichlor-anthrachinon. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit goldgelber Farbe (U., B.).

4.5-Dichlor-2-benzoyl-benzoesäure, 4.5-Dichlor-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_8O_3Cl_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO_2H$. *B*. Aus [4.5-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid durch Einw. von Benzol und Aluminiumchlorid (ULLMANN, BILLIG, *A*. **381**, 27). — Nadeln (aus Benzol). F: 209°. — Beim Erhitzen mit Schwefelsäuremonohydrat auf 160° entsteht 2.3-Dichlor-anthrachinon.

3.4(oder 5.6)-Dichlor-2-benzoyl-benzoesäure, 5.6(oder 3.4)-Dichlor-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_8O_3Cl_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO_2H$. *B*. Aus [3.4-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid durch Einw. von Benzol und Aluminiumchlorid (ULLMANN, BILLIG, *A*. **381**, 26). — Nadeln (aus Benzol). F: 216° (korr.). Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol und Eisessig. — Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entsteht 1.2-Dichlor-anthrachinon.

4-Chlor-2-[2-chlor-benzoyl]-benzoesäure, 5.2'-Dichlor-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_8O_3Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$. *B*. Aus 5.2'-Dichlor-2-trichlormethyl-benzophenon durch Erhitzen mit verd. Natronlauge oder durch Verrühren mit konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur und nachfolgendes Verdünnen mit Wasser (AGFA, D. R. P. 267271; *C*. **1913** II, 2014; *Frdl*. **11**, 201). — F: ca. 190°.

4-Chlor-2-[4-chlor-benzoyl]-benzoesäure, 5.4'-Dichlor-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_8O_3Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$. *B*. Beim Kochen von [4-Chlor-phthalsäure]-anhydrid mit Chlorbenzol und Aluminiumchlorid (EGERER, H. MEYER, *M*. **34**, 86). — Krystalle (aus Xylol). F: 195,5°. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 2.6-Dichloranthrachinon.

Methylester $C_{15}H_{10}O_3Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B*. Aus 4-Chlor-2-[4-chlor-benzoyl]-benzoesäure, Methanol und Schwefelsäure (EGERER, H. MEYER, *M*. **34**, 86). — Nadeln. F: 98°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos.

Chlorid $C_{14}H_7O_2Cl_3 = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot C_6H_3Cl\cdot COCl$. Nadeln (aus Petroläther). F: 115° bis 120° (EGERER, H. MEYER, *M*. **34**, 86).

2-[2.5-Dichlor-benzoyl]-benzoesäure, 2'.5'-Dichlor-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_8O_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B*. Beim Kochen von Phthalsäureanhydrid mit 1.4-Dichlor-benzol und Aluminiumchlorid (EGERER, H. MEYER, *M*. **34**, 89). — Nadeln (aus Chloroform). F: 167,5—168,5°. — Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entsteht 1.4-Dichlor-anthrachinon.

3.6-Dichlor-2-[4-chlor-benzoyl]-benzoesäure, 3.6.4'-Trichlor-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_7O_3Cl_3 = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO_2H$. *B*. Beim Kochen von [3.6-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid mit Chlorbenzol und Aluminiumchlorid (JAROSCHY, *M*. **34**, 2). — Blättchen (aus Toluol). F: 157°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure bei 150—160° 1.4.6-Trichlor-anthrachinon.

Methylester $C_{15}H_9O_3Cl_3 = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B*. Aus 3.6-Dichlor-2-[4-chlor-benzoyl]-benzoesäure, Methanol und Schwefelsäure (JAROSCHY, *M*. **34**, 3). Bei Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz der Säure (J.). Aus 3.6-Dichlor-2-[4-chlor-benzoyl]-benzoesäure-pseudomethylester (Syst. No. 2514) beim Kochen mit Methanol und wenig Thionylchlorid (J.). — Krystalle (aus Petroläther oder Methanol). F: 89—90°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos.

Pseudomethylester, 4.7-Dichlor-3-methoxy-3-[4-chlor-phenyl]-phthalid $C_{15}H_9O_3Cl_3 = C_6H_2Cl_2{<}\frac{C(C_6H_4Cl)(O\cdot CH_3)}{CO}{>}O$ s. Syst. No. 2514.

Äthylester $C_{16}H_{11}O_3Cl_3 = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B*. Aus 3.6-Dichlor-2-[4-chlor-benzoyl]-benzoesäure, Alkohol und Schwefelsäure (JAROSCHY, *M*. **34**, 3). Durch Umlagerung des 3.6-Dichlor-2-[4-chlor-benzoyl]-benzoesäure-pseudoäthylesters (Syst. No. 2514) (J.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 105—106°.

Pseudoäthylester, 4.7-Dichlor-3-äthoxy-3-[4-chlor-phenyl]-phthalid $C_{16}H_{11}O_3Cl_3 = C_6H_2Cl_2{<}\frac{C(C_6H_4Cl)(O\cdot C_2H_5)}{CO}{>}O$ s. Syst. No. 2514.

4(oder 5)-Chlor-2-[2.5-dichlor-benzoyl]-benzoesäure, 4.2'.5'(oder 5.2'.5')-Trichlor-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_7O_3Cl_3 = C_6H_3Cl_2\cdot CO\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$. *B*.

Beim Kochen von [4-Chlor-phthalsäure]-anhydrid mit 1.4-Dichlor-benzol und Aluminiumchlorid (EGERER, H. MEYER, *M.* **34**, 90). — Krystalle (aus Chloroform). F: 157—160°. — Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 150° entsteht 1.4.6-Trichlor-anthrachinon.

Pseudomethylester, 5 (oder 6)-Chlor-3-methoxy-3-[2.5-dichlor-phenyl]-phthalid $C_{15}H_9O_3Cl_3 = C_6H_3Cl<\overset{C(C_6H_3Cl_2)(O\cdot CH_3)}{CO}>O$ s. Syst. No. 2514.

3.6-Dichlor-2-[2.5-dichlor-benzoyl]-benzoesäure, 3.6.2'.5'-Tetrachlor-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_6O_3Cl_4 = C_6H_3Cl_2\cdot CO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von [3.6-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid mit 1.4-Dichlor-benzol und Aluminiumchlorid (HOFMANN, *M.* **36**, 807). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 205—207°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Chloroform und Benzol, leicht in Alkohol und Aceton. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 180° 1.4.5.8-Tetrachlor-anthrachinon neben 1.4-Dichlor-benzol und [3.6-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos, die Lösung in rauchender Schwefelsäure blutrot. — Natriumsalz. Unlöslich in starker Sodalösung.

Methylester $C_{15}H_8O_3Cl_4 = C_6H_3Cl_2\cdot CO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3.6-Dichlor-2-[2.5-dichlor-benzoyl]-benzoesäure oder ihrem Pseudomethylester (Syst. No. 2514) mit Methanol und Schwefelsäure (HOFMANN, *M.* **36**, 811). — Krystalle (aus Methanol). F: 172°. — Löslich in konz. Schwefelsäure ohne Färbung, in rauchender Schwefelsäure mit roter Farbe.

Pseudomethylester, 4.7-Dichlor-3-methoxy-3-[2.5-dichlor-phenyl]-phthalid $C_{15}H_8O_3Cl_4 = C_6H_2Cl_2<\overset{C(C_6H_3Cl_2)(O\cdot CH_3)}{CO}>O$ s. Syst. No. 2514.

3.4.5.6-Tetrachlor-2-[4-chlor-benzoyl]-benzoesäure, 3.4.5.6.4'-Pentachlor-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_5O_3Cl_5 = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit Chlorbenzol und Aluminiumchlorid (HOFMANN, *M.* **36**, 812). — Krystalle (aus Eisessig oder Alkohol). F: 162—165°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 140° 1.2.3.4.6-Pentachlor-anthrachinon.

3.4.5.6-Tetrachlor-2-[2.5-dichlor-benzoyl]-benzoesäure, 3.4.5.6.2'.5'-Hexachlor-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_4O_3Cl_6 = C_6H_3Cl_2\cdot CO\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit 1.4-Dichlor-benzol und Aluminiumchlorid (HOFMANN, *M.* **36**, 813). — Krystalle (aus Methanol). F: 238—239°. Leicht löslich in Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 180—200° 1.2.3.4.5.8-Hexachlor-anthrachinon.

Pseudomethylester, 4.5.6.7-Tetrachlor-3-methoxy-3-[2.5-dichlor-phenyl]-phthalid $C_{15}H_6O_3Cl_6 = C_6Cl_4<\overset{C(C_6H_3Cl_2)(O\cdot CH_3)}{CO}>O$ s. Syst. No. 2514.

Chlorid $C_{14}H_3O_2Cl_7 = C_6H_3Cl_2\cdot CO\cdot C_6Cl_4\cdot COCl$. Krystalle (aus Eisessig). F: 181—184° (HOFMANN, *M.* **36**, 814).

3.4.5.6-Tetrachlor-2-[2.3.5 (oder 2.4.5)-trichlor-benzoyl]-benzoesäure, 3.4.5.6.2'.3'(oder 4').5'-Heptachlor-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_3O_3Cl_7 = C_6H_2Cl_3\cdot CO\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2H$ oder Gemisch beider. *B.* Aus Tetrachlorphthalsäureanhydrid und 1.2.4-Trichlor-benzol beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 150° (ECKERT, STEINER, *M.* **36**, 272). — Gelbliche Nadeln (aus Essigsäure). F: 226—230°. — Liefert bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure (20% SO_3-Gehalt) bei 200° 1.2.3.4.5.6.8-Heptachlor-anthrachinon.

Perchlor-2-benzoyl-benzoesäure, Perchlor-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}HO_3Cl_9 = C_6Cl_5\cdot CO\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man Anthrachinon, 1.4.5.8-Tetrachlor-anthrachinon, 1.2.3.4.5.6.7-Heptachlor-anthrachinon oder 1.2.3.4.5.6.8-Heptachlor-anthrachinon mit überschüssigem Antimonpentachlorid und einer geringen Menge Jod erwärmt und das Reaktionsprodukt mit Salzsäure kocht (ECKERT, STEINER, *B.* **47**, 2629; *M.* **36**, 179, 181, 274). Entsteht auf die gleiche Weise aus 2-Benzoyl-benzoesäure (ST., *M.* **36**, 828). — Tafeln (aus Eisessig). F: 266° (Zers.); leicht löslich in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Wasser (E., ST., *M.* **36**, 182). — Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 200—250° erhält man Tetrachlorphthalsäure und Pentachlorbenzol (E., ST., *B.* **47**, 2629; *M.* **36**, 183). Liefert beim Erhitzen mit Antimonpentachlorid Tetrachlorphthalsäure und Hexachlorbenzol (E., ST., *B.* **47**, 2629; *M.* **36**, 183).

Methylester $C_{15}H_3O_3Cl_9 = C_6Cl_5\cdot CO\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch längeres Kochen von Perchlor-2-benzoyl-benzoesäurechlorid mit überschüssigem Methanol (ECKERT, STEINER, *M.* **36**, 182). — Krystalle (aus Methanol). F: 213°. Sehr wenig löslich. — Ist schwer verseifbar.

Chlorid $C_{14}O_2Cl_{10} = C_6Cl_5\cdot CO\cdot C_6Cl_4\cdot COCl$. Krystalle (aus Benzol). F: 180° (ECKERT, STEINER, *M.* **36**, 182). — Reagiert nicht mit kaltem Wasser und kaltem Alkohol.

4 - Brom - 2 - benzoyl - benzoesäure, 5 - Brom - benzophenon - carbonsäure - (2) $C_{14}H_9O_3Br = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation der beiden Formen des 2.5-Dibrom-3-phenyl-hydrindons-(1) mit Kaliumpermanganat in Aceton (KOHLER, HERITAGE, BURNLEY, *Am.* **44**, 74, 75). — Nadeln und Tafeln (aus Methanol). F: 174°.

2 - [4 - Brom - benzoyl] - benzoesäure, 4′ - Brom - benzophenon - carbonsäure - (2) $C_{14}H_9O_3Br = C_6H_4Br \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt Phthalsäureanhydrid mit Brombenzol und Aluminiumchlorid langsam bis auf 85° (ULLMANN, SONE, *A.* **380**, 337; HELLER, *B.* **45**, 673). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 173° (U., S.). — Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 160° (U., S.) oder mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3-Gehalt) auf 120° (H.) entsteht 2-Brom-anthrachinon.

3.4.5.6 - Tetrabrom - 2 - benzoyl - benzoesäure, 3.4.5.6 - Tetrabrom - benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_6O_3Br_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6Br_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Tetrabromphthalsäureanhydrid mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad (HOFMANN, *M.* **36**, 819). — Krystalle (aus Eisessig). F: 230—232°. — Liefert bei minutenlangem Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (13% SO_3-Gehalt) auf 200° 1.2.3.4-Tetrabromanthrachinon.

Methylester $C_{15}H_8O_3Br_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6Br_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3.4.5.6-Tetrabrom-2-benzoyl-benzoesäure mit Methanol (HOFMANN, *M.* **36**, 819). — Plättchen (aus Methanol). F: 108—111°.

3.4.5.6 - Tetrabrom - 2 - [2.5 - dichlor - benzoyl] - benzoesäure, 2′.5′-Dichlor-3.4.5.6-tetrabrom-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_4O_3Cl_2Br_4 = C_6H_3Cl_2 \cdot CO \cdot C_6Br_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Tetrabromphthalsäureanhydrid mit 1.4-Dichlor-benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (HOFMANN, *M.* **36**, 822). — Krystalle (aus Eisessig + Ameisensäure). F: 240—245°.

3.4.5.6-Tetrabrom-2-[4(?)-brom-benzoyl]-benzoesäure, 3.4.5.6.4′(?)-Pentabrom-benzophenon - carbonsäure - (2) $C_{14}H_5O_3Br_5 = C_6H_4Br \cdot CO \cdot C_6Br_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Tetrabromphthalsäureanhydrid und Brombenzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (HOFMANN, *M.* **36**, 820). — Krystalle (aus Eisessig). F: 228—230°. — Überführung in ein Pentabromanthrachinon durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 140°: H. — Über den Methylester und Pseudomethylester vgl. H.

3.4.5.6-Tetrabrom-2-[2.5-dibrom-benzoyl]-benzoesäure, 3.4.5.6.2′.5′-Hexabrom-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_4O_3Br_6 = C_6H_3Br_2 \cdot CO \cdot C_6Br_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Tetrabromphthalsäureanhydrid mit 1.4-Dibrom-benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf 120—140° (HOFMANN, *M.* **36**, 821). — Krystalle (aus Eisessig). F: 218° bis 219°. — Überführung in ein Hexabromanthrachinon durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 180°: H.

Perbrom - 2 - benzoyl - benzoesäure, Perbrom - benzophenon - carbonsäure - (2) $C_{14}HO_3Br_9 = C_6Br_5 \cdot CO \cdot C_6Br_4 \cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von Anthrachinon mit überschüssigem Brom in rauchender Schwefelsäure (70% SO_3-Gehalt) auf dem Wasserbad (ECKERT, STEINER, *M.* **36**, 277). — Nadeln (aus Chlorbenzol). F: 278°. — Verwittert an der Luft. Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 200—250° Tetrabromphthalsäure und Pentabrombenzol. — Natriumsalz. Schuppen (aus Wasser). Schwer löslich.

3.4.5.6-Tetrajod-2-benzoyl-benzoesäure, 3.4.5.6-Tetrajod-benzophenon-carbonsäure - (2) $C_{14}H_6O_3I_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6I_4 \cdot CO_2H$. Über eine aus Tetrajodphthalsäureanhydrid, Benzol und Aluminiumchlorid entstehende Verbindung (F: 230—231°), der vermutlich diese Konstitution zukommt, vgl. HOFMANN, *M.* **36**, 822.

2 - [4 - Chlor - 3 - nitro - benzoyl] - benzoesäure, 4′- Chlor - 3′- nitro - benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_8O_5NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 752).* Liefert beim Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge und darauffolgenden Reduzieren 2-[4-Methoxy-3-amino-benzoyl]-benzoesäure (AGFA, D. R. P. 281010; *C.* **1915** I, 32; *Frdl.* **12**, 448). Gibt beim Erhitzen mit Natriumsulfit und darauffolgenden Reduzieren 2-[4-Sulfo-3-amino-benzoyl]-benzoesäure.

3.4.5.6 - Tetrachlor - 2 - [4 (?) - nitro - benzoyl] - benzoesäure, 3.4.5.6 - Tetrachlor-4′(?)-nitro-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_5O_5NCl_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6Cl_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit Nitrobenzol und Aluminiumchlorid (HOFMANN, *M.* **36**, 816). — Krystalle (aus Eisessig). F: 242—245°. — Verhalten beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure: H. Liefert ein krystallinisches Chlorid.

2. ***a - Oxo - diphenylmethan - carbonsäure - (4), 4 - Benzoyl - benzoesäure, Benzophenon-carbonsäure-(4)*** $C_{14}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 753). Darst.* {Aus Phenyl-p-tolyl-keton ... (H. MEYER, *M.* **28**, 1224}; BAUER, ENDRES, *J. pr.* [2] **87**, 546).

Methylester $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 753)*. Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen-Chinolin bei 131°: STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 98.

2 - Chlor - 4 - benzoyl - benzoesäure, 3 - Chlor - benzophenon - carbonsäure - (4) $C_{14}H_9O_3Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in geringer Menge bei Oxydation von 3-Chlor-4-methyl-benzophenon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 236) mit Chromsäure in Eisessig (HELLER, *B.* **46**, 1500). — Blättchen (aus Benzol). F: ca. 187°.

2. Oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{12}O_3$.

1. ***β-Oxo-α.β-diphenyl-propionsäure, Phenyl-benzoyl-essigsäure, Desoxybenzoin-ms-carbonsäure*** $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

l-Menthylester $C_{25}H_{30}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$.

a) In Benzol rechtsdrehende Form, Ketoform. Ist nach RUPE, KÄGI (*A.* **420**, 51) der l-Menthylester der rechtsdrehenden Phenyl-benzoyl-essigsäure. — *B.* Aus Phenylbenzoylessigsäureäthylester und l-Menthol bei 160—165° (RUPE, *A.* **395**, 101). — Nadeln (aus Methanol). F: 116° (R.). Dampfspannungskurve: SCHUMACHER, *C.* **1918** II, 597. $[\alpha]_D^{20}$: +21,10° (in Benzol; p = 10) (R., K., *A.* **420**, 76), —12,1° (Anfangsdrehung in Alkohol; p = 1,3) (R.); Rotationsdispersion in Benzol: R., K. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Eisessig (R.). — Lagert sich in alkoh. Lösung langsam, schneller in Benzol bei Gegenwart einer geringen Menge Piperidin in die linksdrehende Form (s. u.) um; Geschwindigkeit der Umlagerung in Alkohol: R., *A.* **395**, 102; in Benzol bei Gegenwart von Piperidin: R., *A.* **398**, 377. Addiert kein Brom (R., K., *A.* **420**, 84). — Gibt mit Eisenchlorid in Benzol keine Färbung, in Alkohol eine gelbe, in Äther allmählich eine tiefrote Färbung (R., *A.* **395**, 102).

b) Linksdrehende Form, Enolform. Ist nach RUPE, KÄGI (*A.* **420**, 51) der l-Menthylester der (opt.-inakt.) Enolform der Phenyl-benzoyl-essigsäure. — *B.* s. im vorangehenden Absatz. — $[\alpha]_D^{20}$: —62,6° (in Alkohol; p = 1,3), —62,83° (in Benzol; p = 10) (R., *A.* **398**, 377). Rotationsdispersion in Alkohol: R., K., *A.* **420**, 76.

Nitril, ms-Cyan-desoxybenzoin, ω-Phenyl-ω-cyan-acetophenon $C_{15}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ *(S. 755)*. *B.* Aus Benzylcyanid bei nacheinanderfolgender Behandlung mit Natriumamid und Benzoesäureäthylester in Äther (BODROUX, *C. r.* **151**, 1358; *Bl.* [4] **9**, 651) oder mit Natriumamid und Benzoylchlorid in Äther (B., *C. r.* **152**, 1595; *Bl.* [4] **9**, 728; vgl. dagegen RUPE, GISIGER, *Helv.* **8**, 349). Aus Benzylcyanid und Benzoesäureäthylester in alkoh. Natriumäthylat-Lösung (GHOSH, *Soc.* **109**, 117). — Blättchen (aus Essigsäure). F: 93—94° (B., *C. r.* **151**, 1358; *Bl.* [4] **9**, 651, 728). Reagiert in wäßrig-alkoholischer Lösung gegen Lackmus sauer (B., *C. r.* **151**, 1359). — Gibt mit Resorcin in Eisessig bei Gegenwart von Chlorwasserstoff das salzsaure Imid des 7-Oxy-3.4-diphenylcumarins; reagiert analog mit Pyrogallol (GH.; vgl. BAKER, *Soc.* **127**, 2349, 2354).

ms-Chlor-desoxybenzoin-ms-carbonsäurechlorid, Phenyl-benzoyl-chloressigsäurechlorid $C_{15}H_{10}O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CCl(C_6H_5) \cdot COCl$. *B.* Bei mehrwöchiger Einw. von Phosgen auf Phenyl-benzoyl-diazomethan bei Zimmertemperatur (STAUDINGER, *B.* **49**, 1973). — Nicht in reinem Zustand erhalten. — Gibt mit Anilin Phenyl-benzoyl-chloressigsäureanilid.

4.4′-Dinitro-desoxybenzoin-ms-carbonsäurenitril, 4.4′-Dinitro-ms-cyan-desoxybenzoin $C_{15}H_9O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Bei 24-stdg. Einw. von Kaliumcyanid auf 4-Nitro-benzaldehyd in Essigsäure bei Zimmertemperatur (HELLER, *B.* **46**, 291). — Blaßgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 267—268° (Zers.). Fast unlöslich in heißem Chloroform, Ligroin, Alkohol, Äther und Benzol, etwas leichter in Aceton. — Gibt beim Erwärmen mit überschüssiger 66%iger Salpetersäure auf dem Wasserbad 4-Nitro-benzoesäure. Bei Reduktion mit $SnCl_2$ und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad erhält man 4-Amino-benzoesäure. Beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure auf 125—130° entstehen 4-Azoxybenzoesäure, 4-Nitro-benzoesäure und andere Produkte. Bei kurzer Einw. sehr verd. Natronlauge bei Zimmertemperatur und nachfolgendem Eingießen des Reaktionsgemisches in Salzsäure bilden sich 4′-Nitroso-4-nitro-α.α′-dioxy-stilben(?) und 4-Azoxy-benzoesäure; beim Erwärmen mit überschüssiger Natronlauge auf dem Wasserbad erhält man nur 4-Azoxybenzoesäure.

2. ***2-Phenacetyl-benzoesäure, Desoxybenzoin-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

ms-Nitro-desoxybenzoin-carbonsäure-(2) bezw. 3-Oxy-3-[α-nitro-benzyl]-phthalid $C_{15}H_{11}O_5N = C_6H_5 \cdot CH(NO_2) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_4 < \begin{matrix} C(OH) \cdot CH(NO_2) \cdot C_6H_5 \\ CO > O \end{matrix}$. Das Natriumsalz $Na_2C_{15}H_9O_5N + 2^1/_2H_2O$ s. bei Benzalphthalid *(Hptw., Syst. No. 2468)*.

3. ***2-Phenacyl-benzoesäure, Desoxybenzoin-carbonsäure-(2')*** $C_{15}H_{12}O_3$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 757)*. *B.* Bei längerer Einw. von Luft auf 2-Phenyl-hydrindon-(1) (v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **52**, 109).

ms-Brom-desoxybenzoin-carbonsäure-(2')-methylester $C_{16}H_{13}O_3Br$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot CHBr\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenyldiazomethan-carbonsäure-(2)-methylester und Benzoylbromid in Petroläther unter Kühlung (STAUDINGER, MÄCHLING, *B.* **49**, 1977). — Krystalle (aus Petroläther). F: 78—79°.

4. ***Diphenylbrenztraubensäure*** $C_{15}H_{12}O_3$ = $(C_6H_5)_2CH\cdot CO\cdot CO_2H$.

Diphenylchlorbrenztraubensäurechlorid $C_{15}H_{10}O_2Cl_2$ = $(C_6H_5)_2CCl\cdot CO\cdot COCl$. *B.* Aus Diphenyldiazomethan und Oxalylchlorid in Petroläther unter Kühlung (STAUDINGER, ANTHES, PFENNINGER, *B.* **49**, 1940). — Öl. Wurde nicht rein erhalten. — Geht beim Destillieren unter vermindertem Druck in Diphenylchloressigsäurechlorid über. Gibt mit Anilin Diphenylchlorbrenztraubensäure-anilid.

5. ***4-Benzoyl-phenylessigsäure, Benzophenon-essigsäure-(4)*** $C_{15}H_{12}O_3$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

2-Nitro-4-benzoyl-phenylessigsäure, 3-Nitro-benzophenon-essigsäure-(4) $C_{15}H_{11}O_5N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man setzt 4-Brom-3-nitro-benzophenon mit Natrium-malonsäuredimethylester in siedendem Äther um und kocht das Reaktionsprodukt mit Eisessig-Schwefelsäure (BORSCHE, STACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI, *B.* **49**, 2243). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 142°.

6. ***a-Oxo-4'-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-p-Toluyl-benzoesäure, 4'-Methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_{12}O_3$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 759)*. Zur *Darst.* aus Phthalsäureanhydrid und Toluol vgl. a. Organic Syntheses Coll. Vol. **1** [New York 1932], S. 503. — F: 140° (HALLA, *M.* **32**, 639). — Beim Kochen mit 4 Atomen Brom in Eisessig entsteht x.x-Dibrom-2-p-toluyl-benzoesäure (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 205218; *C.* **1909** I, 603; *Frdl.* **9**, 809). Bei Einw. von Brom bei 140° erhält man 2-[4-Dibrommethyl-benzoyl]-benzoesäure (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 297018; *C.* **1917** I, 715; *Frdl.* **13**, 278). Bromierung bei Zimmertemperatur: SCHAARSCHMIDT, D.R.P. 250091; *C.* **1912** II, 883; *Frdl.* **11**, 705. — Das Natriumsalz schmeckt süß (COHN, *P. C. H.* **55**, 741).

*S. 759, Zeile 1 v. o. statt „**a-Oxo-4-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2)**" lies „**a-Oxo-4'-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2)**".*

3(oder 6)-Chlor-2-p-toluyl-benzoesäure, 3(oder 6)-Chlor-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{11}O_3Cl$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$. *B.* Aus [3-Chlor-phthalsäure]-anhydrid, Toluol und Aluminiumchlorid (BASF, D. R. P. 234917; *C.* **1911** II, 114; *Frdl.* **10**, 584). — Krystalle (aus Eisessig). F: 175°. — Gibt beim Erhitzen mit Ammoniak und Kupferpulver auf 195° eine Aminoverbindung, die beim Erhitzen mit 80%iger Schwefelsäure auf 200° 5(oder 8)-Amino-2-methyl-anthrachinon liefert.

4(oder 5)-Chlor-2-p-toluyl-benzoesäure, 4(oder 5)-Chlor-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{11}O_3Cl$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$. *B.* Aus [4-Chlor-phthalsäure]-anhydrid, Toluol und Aluminiumchlorid (BASF, D.R.P. 234917; *C.* **1911** II, 114; *Frdl.* **10**, 584). — Krystalle (aus Eisessig). F: 168—170°. — Gibt beim Erhitzen mit Ammoniak und Kupferpulver auf 195° eine Aminoverbindung, die beim Erhitzen mit 90%iger Schwefelsäure auf 200° 6(oder 7)-Amino-2-methyl-anthrachinon liefert.

2-[3-Chlor-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure, 3'-Chlor-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{11}O_3Cl$ = $CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 760)*. *B.* {Aus Phthalsäureanhydrid... HELLER, SCHÜLKE, *B.* **41**, 3636}; vgl. dazu ULLMANN, DASGUPTA, *B.* **47**, 556). — Schmeckt bitter mit süßem Beigeschmack (COHN, *P. C. H.* **55**, 741). F: 183—184° (U., D.). — $Ba(C_{15}H_{10}O_3Cl)_2$. Krystalle (aus Wasser) (U., D.).

2-[4-Dibrommethyl-benzoyl]-benzoesäure, 4'-Dibrommethyl-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{10}O_3Br_2$ = $CHBr_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei Einw. von Brom auf 2-p-Toluyl-benzoesäure bei 140° (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 297018; *C.* **1917** I, 715; *Frdl.* **13**, 278). — Weißes Pulver. Leicht löslich in kalten verdünnten Alkalien. — Spaltet an der Luft Bromwasserstoff ab. Beim Erhitzen der Lösung in Alkalien entsteht Benzophenon-aldehyd-(4')-carbonsäure-(2). Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 70—80° Benzophenon-aldehyd-(4')-carbonsäure-(2), bei weiterem Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 160—180° entsteht Anthrachinon-aldehyd-(2) (Ch. F. Gr.-E., D.R.P. 293981; *C.* **1916** II, 618; *Frdl.* **12**, 921).

*S. 761, Zeile 6 v. o. statt „**3.5.x-Trinitro-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)**" lies „**3'.5'.x-Trinitro-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)**".*

7. ***Derivat einer α-Oxo-3′(oder 4′)-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-m(oder p)-Toluyl-benzoesäure, 3′(oder 4′)-Methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_{12}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

4′(oder 3′)-Brom-3′(oder 4′)-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[4(oder 3)-Brom-3(oder 4)-methyl-benzoyl]-benzoesäure $C_{15}H_{11}O_3Br = CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. MAYER, FREUND, *B.* **55**, 2051; HELLER, MÜLLER-BARDORFF, *B.* **58**, 497. — *B.* Man erwärmt Phthalsäureanhydrid mit o-, m- oder p-Brom-toluol und Aluminiumchlorid auf 55—75° (HELLER, *B.* **45**, 794). — Nadeln (aus Eisessig). F: 183—184°; leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, schwer in Ligroin (H.). — Beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) auf dem Wasserbad entsteht 3-Brom-2-methyl-anthrachinon (H.). — Das Natriumsalz schmeckt brennend bitter, dann schwach süß (COHN, *P. C. H.* **55**, 741).

3. Oxo-carbonsäuren $C_{16}H_{14}O_3$.

1. ***β-Oxo-α.γ-diphenyl-propan-α-carbonsäure, β-Oxo-α.γ-diphenyl-buttersäure, α.γ-Diphenyl-acetessigsäure*** $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

Methylester $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 762). B.* Aus Dibenzylketon, Natrium und Dimethylcarbonat in Äther bei Zimmertemperatur (SCHROETER, *B.* **49**, 2712). Durch Einw. von Natriummethylat auf Phenylessigsäuremethylester auf dem Wasserbad (SCHR.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 59—60°. — Bei Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure entsteht 1.3-Dioxy-2-phenyl-naphthalin.

Äthylester, Diphenylacetessigester $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 762). B.* Bei Einw. von Magnesium auf Phenylbromessigsäureäthylester (SALKIND, BASKOW, Ж. **46**, 477; *C.* **1914** II, 1268). — F: 80°.

Amid $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 762). B.* Bei Einw. von konz. Ammoniak auf die bei 73° schmelzende Form des 1.3-Diphenyl-cyclobutandions-(2.4) in Methanol (STAUDINGER, *B.* **44**, 539). — F: 160—162°. — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine dunkelrotviolette Färbung.

2. ***γ-Oxo-α.γ-diphenyl-propan-α-carbonsäure, γ-Oxo-α.γ-diphenyl-buttersäure, α-Phenyl-β-benzoyl-propionsäure, Phenyl-phenacyl-essigsäure*** $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. Inaktive Form *(S. 763). B.* {Aus dem Nitril ... HANN, LAPWORTH, *Soc.* **85**, 1360}; vgl. L., WECHSLER, *Soc.* **97**, 42). — Geht beim Kochen mit Anilin in 1.2.4-Triphenyl-pyrrolon-(5) über (ALMSTRÖM, *A.* **400**, 140). Liefert beim Erwärmen mit Hydrazin und Wasser auf dem Wasserbad 6-Oxo-3.5-diphenyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridazin (A., *A.* **400**, 134).

Äthylester $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 764). B.* Aus α-Phenyl-β-benzoyl-propionsäure und alkoh. Schwefelsäure (LAPWORTH, WECHSLER, *Soc.* **97**, 42). — Liefert mit α-Naphthyl-magnesiumbromid in Äther + Benzol 5-Oxo-2.4-diphenyl-2-α-naphthyl-tetrahydrofuran.

Nitril $C_{16}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$ *(S. 764). B.* {Aus 1 Mol.-Gew. Benzalacetophenon ... HANN, LAPWORTH, *Soc.* **85**, 1358}; vgl. a. L., WECHSLER, *Soc.* **97**, 41; Organic Syntheses **10** [New York 1930], S. 80).

3. ***α-Oxo-α.γ-diphenyl-propan-β-carbonsäure, β-Phenyl-α-benzoyl-propionsäure, Benzyl-benzoyl-essigsäure, α-Benzoyl-hydrozimtsäure*** $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ [1]) *(S. 764).* Kp_{12}: 218—220° (JACOBSON, GHOSH, *Soc.* **107**, 961). — Gibt bei Einw. von Resorcin in Eisessig bei Gegenwart von Chlorwasserstoff und nachfolgendem Schütteln des Reaktionsprodukts mit Natriumacetat-Lösung 7-Oxy-4-phenyl-3-benzyl-cumarin; analog verläuft die Reaktion mit anderen Phenolen (J., GH.; vgl. BAKER, *Soc.* **127**, 2353).

l-Menthylester $C_{26}H_{32}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Benzoylessigsäure-l-menthylester, Benzylchlorid und Natriumäthylat-Lösung (RUPE, *A.* **395**, 102). — Nadeln (aus Gasolin). F: 117°. $[\alpha]_D^{20}$: —60,83° (in Benzol; p = 10). Leicht löslich in Äther, Eisessig und Benzol, schwer in kaltem Alkohol.

4. ***γ-Oxo-β.γ-diphenyl-propan-α-carbonsäure, γ-Oxo-β.γ-diphenyl-buttersäure, β-Phenyl-β-benzoyl-propionsäure, Desylessigsäure, β-Benzoyl-hydrozimtsäure*** $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 764). B.* Entsteht

[1]) Wird von JACOBSON, GHOSH (*Soc.* **107**, 961) irrtümlich α-Phenyl-β-benzoyl-propionsäure-äthylester genannt.

neben anderen Produkten bei der Oxydation von 1.2-Diphenyl-cyclopentandion-(3.4) mit Chromsäure oder Kaliumpermanganat (VORLÄNDER, v. LIEBIG, *B.* **37**, 1133; v. L., *A.* **405**, 204). Bei der Oxydation von ms-Allyl-desoxybenzoin mit Kaliumpermanganat in Petroläther (DANILOW, Ж. **51**, 130; *C.* **1923** III, 761). Bei Einw. von warmer Sodalösung auf das Lacton der γ-Oxy-β.γ-diphenyl-crotonsäure (Syst. No. 2468) (BOUGAULT, *Bl.* [4] **21**, 256). — Krystalle (aus Alkohol). F: 162—163° (v. L.), 163° (D.). — Liefert beim Erhitzen mit Säuren das Lacton der γ-Oxy-β.γ-diphenyl-crotonsäure (B.). Gibt beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat in Wasser 6-Oxo-3.4-diphenyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridazin (ALMSTRÖM, *A.* **400**, 137). — Natriumsalz. Schuppen. Ziemlich leicht löslich in Wasser (v. L.). — $AgC_{16}H_{13}O_3$. Weißer Niederschlag (v. L.).

S. 766, Zeile 1 v. o. statt „2-Methyl-desoxybenzoin-carbonsäure-(2)" lies „2-Methyl-desoxybenzoin-carbonsäure-(2')".

5. ***3-m-Tolacyl-benzoesäure, 3-Methyl-desoxybenzoin-carbonsäure-(3')*** $C_{16}H_{14}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Man oxydiert β-Oxy-α.γ-bis-[3-carboxy-phenyl]-β-m-tolyl-propan mit Kaliumpermanganat (SALKIND, SCHMIDT, Ж. **46**, 687; *C.* **1915** I, 833). — $AgC_{16}H_{13}O_3$.

6. ***2-[4-Äthyl-benzoyl]-benzoesäure, 4'-Äthyl-benzophenon-carbonsäure-(2)*** $C_{16}H_{14}O_3 = C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Äthylbenzol und Phthalsäureanhydrid mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (SCHOLL, POTSCHIWAUSCHEG, LENKO, *M.* **32**, 691). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Xylol). F: 122°. — Beim Kochen mit Zinkstaub, ammoniakalischer Kupfersulfatlösung und Natronlauge entsteht 4'-Äthyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2). — Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen rotbraun.

7. ***α-Oxo-2.4-dimethyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2'), 2-[2.4-Dimethyl-benzoyl]-benzoesäure, 2.4-Dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2')*** $C_{16}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 767*). *B.* {Aus Phthalsäureanhydrid, m-Xylol und Aluminiumchlorid (F. MEYER, *B.* **15**, 637}; vgl. SCHOLL, *B.* **43**, 353). — Das Natriumsalz schmeckt erst bitter, dann stark süß (COHN, *P. C. H.* **55**, 741).

[Formel: $CH_3\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$]

2-[5-Chlor-2.4-dimethyl-benzoyl]-benzoesäure, 5-Chlor-2.4-dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2') $C_{16}H_{13}O_3Cl = (CH_3)_2C_6H_2Cl\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Phthalsäure, 4-Chlor-1.3-dimethyl-benzol und Aluminiumchlorid (BASF, D. R. P. 234917; *C.* **1911** II, 114; *Frdl.* **10**, 584). — Krystalle (aus Eisessig). F: 162°. — Gibt beim Erhitzen mit Ammoniak und Kupferpulver auf 195° 5-Amino-2.4-dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2').

8. ***α-Oxo-3.4-dimethyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2'), 2-[3.4-Dimethyl-benzoyl]-benzoesäure, 3.4-Dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2')*** $C_{16}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 768*). *B.* {Beim Behandeln eines Gemenges von Phthalsäureanhydrid und o-Xylol ... (F. MEYER, *B.* **15**, 637}; vgl. WILLGERODT, MAFFEZZOLI, *J. pr.* [2] **82**, 207). Aus o-Xylol und Phthalylchlorid in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei Zimmertemperatur (COPISAROW, WEIZMANN, *Soc.* **107**, 882). — F: 161—162° (C., W.), 167° (HELLER, *B.* **43**, 2890). — Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 128° (ELBS, EURICH, *B.* **20**, 1361; ELBS, *J. pr.* [2] **41**, 6; W., M.) oder mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) auf dem Wasserbad (H.) entsteht 2.3-Dimethyl-anthrachinon. — Das Natriumsalz schmeckt erst stark bitter, dann stark süß (COHN, *P. C. H.* **55**, 741).

[Formel: $CH_3\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$]

4. Oxo-carbonsäuren $C_{17}H_{16}O_3$.

1. ***α-Oxo-α.δ-diphenyl-butan-β-carbonsäure, β-Phenäthyl-benzoyl-essigsäure*** $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$.

l-Menthylester $C_{27}H_{34}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Benzoylessigsäure-l-menthylester, β-Phenäthylbromid und Natriumäthylat in Alkohol (RUPE, *A.* **395**, 103). — Schwach riechende Blättchen (aus Alkohol). F: 77°. $[\alpha]_D^{20}$: —56,7° (in Benzol; p = 10). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, löslich in Alkohol.

2. ***δ-Oxo-α.δ-diphenyl-butan-β-carbonsäure, β-Phenyl-α-phenacyl-propionsäure, α-Benzyl-β-benzoyl-propionsäure, Benzyl-phenacyl-essigsäure, α-Phenacyl-hydrozimtsäure*** $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$.

β-Chlor-β-phenyl-α-phenacyl-propionsäure $C_{17}H_{15}O_3Cl = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CHCl\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Man sättigt eine Lösung der niedrigerschmelzenden 2-Phenyl-3-benzoyl-

cyclopropan-carbonsäure-(1) in Eisessig mit Chlorwasserstoff (KOHLER, STEELE, *Am. Soc.* **41**, 1102). — F: ca. 131—132° (Zers.). — Sehr unbeständig. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht β-Benzal-propiophenon. Liefert beim Lösen in Alkohol den Äthylester (s. u.).

Äthylester $C_{19}H_{19}O_3Cl = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CHCl\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Lösen von β-Chlor-β-phenyl-α-phenacyl-propionsäure in Alkohol (KOHLER, STEELE, *Am. Soc.* **41**, 1102). Beim Sättigen einer alkoh. Lösung von 2-Phenyl-3-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) oder deren Äthylester mit Chlorwasserstoff (K., ST., *Am. Soc.* **41**, 1103). — Platten (aus Alkohol). F: 68—69°. — Einw. von Kaliumacetat: K., ST.

3. ***δ-Oxo-β.δ-diphenyl-butan-α-carbonsäure, δ-Oxo-β.δ-diphenyl-n-valeriansäure, β-Phenyl-γ-benzoyl-buttersäure, β-Phenacyl-hydrozimtsäure*** $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 769)*. Bei Einw. von Brom auf eine Suspension in heißem Tetrachlorkohlenstoff erhält man die beiden Formen der γ-Brom-β-phenyl-γ-benzoyl-buttersäure (KOHLER, *Am.* **46**, 499).

Methylester $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 769)*. Bei Einw. von Brom entstehen die beiden Formen des γ-Brom-β-phenyl-γ-benzoyl-buttersäuremethylesters (KOHLER, *Am.* **46**, 499).

Äthylester $C_{19}H_{20}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion des 2-Phenyl-3-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-äthylesters mit Zink und siedendem Eisessig (KOHLER, STEELE, *Am. Soc.* **41**, 1103). — F: 59—61°.

β-Phenyl-γ-[4-brom-benzoyl]-buttersäure $C_{17}H_{15}O_3Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt [α-Phenyl-β-(4-brom-benzoyl)-äthyl]-malonsäure auf 135—140° (KOHLER, STEELE, *Am. Soc.* **41**, 1096). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 152—153°. — Bei Einw. von Brom auf die Suspension in Tetrachlorkohlenstoff entsteht γ-Brom-β-phenyl-γ-[4-brom-benzoyl]-buttersäure.

Methylester $C_{18}H_{17}O_3Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man sättigt eine Lösung von β-Phenyl-γ-[4-brom-benzoyl]-buttersäure in Methanol mit Chlorwasserstoff (KOHLER, STEELE, *Am. Soc.* **41**, 1096). — Nadeln (aus Methanol). F: 93°. Löslich in Äther. — Gibt beim Bromieren in Tetrachlorkohlenstoff die höherschmelzende und die niedrigerschmelzende Form des γ-Brom-β-phenyl-γ-[4-brom-benzoyl]-buttersäuremethylesters.

γ-Brom-β-phenyl-γ-benzoyl-buttersäure $C_{17}H_{15}O_3Br = C_6H_5\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Die höherschmelzende Form entsteht neben der niedrigerschmelzenden Form bei Einw. von Brom auf eine Suspension von β-Phenyl-γ-benzoyl-buttersäure in heißem Tetrachlorkohlenstoff (KOHLER, *Am.* **46**, 499). — Höherschmelzende Form. Nadeln (aus Essigester). F: 189° (Zers.). Schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff. — Niedrigerschmelzende Form. Prismen (aus Essigester). F: 145° (Zers.). Leicht löslich in Tetrachlorkohlenstoff. — Beide Formen liefern beim Auflösen in Sodalösung oder beim Kochen mit Dimethylanilin die höherschmelzende und die niedrigerschmelzende Form des β-Phenyl-γ-benzoyl-γ-butyrolactons.

Methylester $C_{18}H_{17}O_3Br = C_6H_5\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei Einw. von Brom auf β-Phenyl-γ-benzoyl-buttersäuremethylester oder beim Verestern der beiden Formen der γ-Brom-β-phenyl-γ-benzoyl-buttersäure mit Methanol und Chlorwasserstoff (KOHLER, *Am.* **46**, 499). — Höherschmelzende Form. Nadeln (aus Methanol). F: 132°. — Niedrigerschmelzende Form. Prismen (aus Methanol). F: 87°. — Beide Formen liefern beim Kochen mit Dimethylanilin die höherschmelzende und die niedrigerschmelzende Form des β-Phenyl-γ-benzoyl-γ-butyrolactons.

γ-Brom-β-phenyl-γ-[4-brom-benzoyl]-buttersäure $C_{17}H_{14}O_3Br_2 = C_6H_4Br\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei Einw. von Brom auf eine Suspension von β-Phenyl-γ-[4-brom-benzoyl]-buttersäure in heißem Tetrachlorkohlenstoff (KOHLER, STEELE, *Am. Soc.* **41**, 1097). — Nadeln (aus Essigester). F: 146—147°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. — Bei Einw. von kalter Sodalösung entsteht β-Phenyl-γ-[4-brom-benzoyl]-γ-butyrolacton. Beim Kochen einer Lösung von γ-Brom-β-phenyl-γ-[4-brom-benzoyl]-buttersäure in Phosphortribromid mit Brom erhält man 3.5-Dibrom-4-phenyl-6-[4-brom-phenyl]-3.4-dihydro-pyron-(2)(?).

Methylester $C_{18}H_{16}O_3Br_2 = C_6H_4Br\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Die niedrigerschmelzende Form entsteht neben geringen Mengen der höherschmelzenden Form bei Einw. von Brom auf β-Phenyl-γ-[4-brom-benzoyl]-buttersäuremethylester in Tetrachlorkohlenstoff (KOHLER, STEELE, *Am. Soc.* **41**, 1096). — Höherschmelzende Form. Federförmige Krystalle (aus Methanol). F: 92°. — Niedrigerschmelzende Form. Nadeln (aus Methanol). F: 81—82°. — Beide Formen liefern beim Kochen mit Kaliumacetat und Methanol β-Phenyl-γ-[4-brom-benzoyl]-γ-butyrolacton.

4. ***γ-Oxo-γ-phenyl-β-benzyl-propan-α-carbonsäure, γ-Phenyl-β-benzoyl-buttersäure*** $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man reduziert das Kaliumsalz der β-Benzal-β-benzoyl-propionsäure in wäßr. Lösung mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium (BORSCHE, *B.* 47, 1114). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 100—101°.

γ-Chlor-γ-phenyl-β-benzoyl-buttersäuremethylester $C_{18}H_{17}O_3Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CHCl \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Konstitution nach KOHLER, CONANT, *Am. Soc.* 39, 1418, 1419; K., Priv. Mitt. — *B.* Bei Einw. von methylalkoholischer Salzsäure auf γ-Phenyl-β-benzoyl-vinylessigsäure oder auf γ-Phenyl-β-benzoyl-γ-butyrolacton (KOHLER, *Am.* 46, 490, 494). — Nadeln. F: 131°; ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther (K.). — Einw. von Zinkstaub in siedendem Methanol: K.

γ-Brom-γ-phenyl-β-benzoyl-buttersäure $C_{17}H_{15}O_3Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Konstitution nach KOHLER, CONANT, *Am. Soc.* 39, 1418, 1419; K., Priv.-Mitt. — *B.* Durch Einw. von Bromwasserstoff auf γ-Phenyl-β-benzoyl-γ-butyrolacton oder auf γ-Phenyl-β-benzoyl-vinylessigsäure in Eisessig unter Kühlung (KOHLER, *Am.* 46, 494, 495). — Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. — Verhalten gegen Sodalösung: K.

γ-Brom-γ-phenyl-β-[4-brom-benzoyl]-buttersäuremethylester $C_{18}H_{16}O_3Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH(CO \cdot C_6H_4Br) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei Einw. von Bromwasserstoff auf γ-Phenyl-β-[4-brom-benzoyl]-vinylessigsäure oder auf γ-Phenyl-β-[4-brom-benzoyl]-γ-butyrolacton in Methanol (KOHLER, HILL, BIGELOW, *Am. Soc.* 39, 2411). — Nadeln (aus Methanol). F: ca. 140° (Zers.). Leicht löslich in Äther. — Bei Einw. von Alkalien entsteht β-[4-Brom-benzoyl]-propionsäure.

β.γ-Dibrom-γ-phenyl-β-benzoyl-buttersäure $C_{17}H_{14}O_3Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CBr(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Konstitution nach KOHLER, CONANT, *Am. Soc.* 39, 1418; K., Priv.-Mitt. — *B.* Entsteht in 2 Formen bei Einw. von Brom auf eine Lösung von γ-Phenyl-β-benzoyl-vinylessigsäure in Tetrachlorkohlenstoff im Sonnenlicht bei Gegenwart einer geringen Menge Jod (KOHLER, *Am.* 46, 490). — Platten (aus Essigester oder Aceton), sehr wenig löslich in Tetrachlorkohlenstoff; Nadeln (aus Äther), leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer in Ligroin. — Beide Formen zersetzen sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Bei Einw. von Natriumbicarbonat-Lösung entsteht das Lacton der γ-Oxy-γ-phenyl-β-benzoyl-vinylessigsäure (Syst. No. 2484).

5. ***α-Phenyl-β-benzoyl-propan-α-carbonsäure, α-Phenyl-β-benzoyl-buttersäure*** $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Aus der niedrigerschmelzenden Form des α-Methyl-β-phenyl-γ-benzal-butyrophenons bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton (REIMER, REYNOLDS, *Am.* 48, 218). — Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 145°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther und Benzol, fast unlöslich in Ligroin und kaltem Wasser. — Liefert beim Verestern mit methylalkoholischer Salzsäure den bei 105° schmelzenden Methylester.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus der höherschmelzenden Form des α-Methyl-β-phenyl-γ-benzal-butyrophenons bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton (REIMER, REYNOLDS, *Am.* 48, 216). — Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 131°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Äther, weniger in Ligroin und kaltem Wasser. — Beim Verestern mit methylalkoholischer Salzsäure erhält man neben dem Methylester vom Schmelzpunkt 105° eine geringe Menge eines Methylesters vom Schmelzpunkt 87°.

Methylester $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Entsteht aus beiden Formen der α-Phenyl-β-benzoyl-buttersäure beim Verestern mit methylalkoholischer Salzsäure (REIMER, REYNOLDS, *Am.* 48, 216, 219). — Platten (aus Methanol). F: 105°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Äther und Aceton, sehr schwer in Ligroin.

Beim Verestern der niedrigerschmelzenden Form der α-Phenyl-β-benzoyl-buttersäure erhält man neben dem bei 105° schmelzenden Ester eine geringe Menge eines bei 87° schmelzenden Esters.

6. ***δ-Oxo-γ.δ-diphenyl-butan-α-carbonsäure, δ-Oxo-γ.δ-diphenyl-n-valeriansäure, γ-Phenyl-γ-benzoyl-buttersäure, β-Desyl-propionsäure*** $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 769)*. *B.* Man behandelt Desoxybenzoin mit Acrolein und Natriummethylat-Lösung und oxydiert das Reaktionsprodukt mit Chromsäure in Eisessig bei 40—50° (MEERWEIN, *J. pr.* [2] 97, 261). — Nadeln (aus Wasser). F: 133—134°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam γ.δ-Diphenyl-δ-valerolacton.

7. ***γ-Oxo-α.α-diphenyl-butan-β-carbonsäure, β.β-Diphenyl-α-acetyl-propionsäure, α-Benzhydryl-acetessigsäure*** $C_{17}H_{16}O_3 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

α-Benzhydryl-acetessigsäureäthylester $C_{19}H_{20}O_3 = (C_6H_5)_2CH\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (*S. 770*). *B.* Aus Natrium-acetessigester und Diphenylbrommethan in Alkohol auf dem Wasserbad (Rupe, Kägi, *A.* **420**, 64). — Säulen (aus Alkohol). F: 89—90°. Leicht löslich in Äther, schwer in Benzol und Ligroin.

α-Benzhydryl-acetessigsäure-l-menthylester $C_{27}H_{34}O_3 = (C_6H_5)_2CH\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$.

a) Höherschmelzende Form. Ist nach Rupe, Kägi (*A.* **420**, 37) der l-Menthylester der rechtsdrehenden α-Benzhydryl-acetessigsäure. — *B.* Entsteht neben der niedrigerschmelzenden Form beim Kochen der Natriumverbindung des Acetessigsäure-l-menthylesters mit Diphenylbrommethan in Benzol (Rupe, Kägi, *A.* **420**, 67). — Blättchen (aus Alkohol). F: 118°. $[\alpha]_D^{20}$: —41,94° (in Benzol; p = 10,3). Rotationsdispersion in Benzol: R., K. Schwer löslich in Alkohol.

b) Niedrigerschmelzende Form. Ist nach Rupe, Kägi (*A.* **420**, 37) der l-Menthylester der linksdrehenden α-Benzhydryl-acetessigsäure. — *B.* s. o. — Nadeln (aus Alkohol). F: 90° (Rupe, Kägi, *A.* **420**, 67). $[\alpha]_D^{20}$: —65,15° (in Benzol; p = 10,0). Rotationsdispersion in Benzol: R., K. Löslich in Alkohol.

8. ***2-[4-Propyl-benzoyl]-benzoesäure, 4'-Propyl-benzophenon-carbonsäure-(2)*** $C_{17}H_{16}O_3 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Man kocht Propylbenzol mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (Scholl, Potschiwauscheg, Lenko, *M.* **32**, 698). Aus 4-Propyl-phenylmagnesiumjodid und Phthalsäureanhydrid (Sch., P., L.). — Nadeln (aus sehr verd. Salzsäure). F: 125—126°. Sehr leicht löslich in Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol, sehr wenig in Wasser. — Beim Kochen mit Zinkstaub und ammoniakalischer Kupfersulfat-Lösung entsteht 2-[4-Propyl-benzyl]-benzoesäure. — Reizt zum Niesen.

9. ***2-[4-Isopropyl-benzoyl]-benzoesäure, 4'-Isopropyl-benzophenon-carbonsäure-(2)*** $C_{17}H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Isopropylbenzol und Phthalsäureanhydrid in siedendem Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (Scholl, Potschiwauscheg, Lenko, *M.* **32**, 705). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 133—134°. Leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Ligroin; löslich in ca. 4000 Tln. siedendem Wasser. — Beim Kochen mit Zinkstaub, Natronlauge und ammoniakalischer Kupfersulfat-Lösung entsteht 2-[4-Isopropyl-benzyl]-benzoesäure.

10. ***6-Isobutyryl-acenaphthen-carbonsäure-(5)*** $C_{17}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kocht 5.6-Dimethylmalonyl-acenaphthen mit konz. Kalilauge (Freund, Fleischer, *A.* **399**, 220). — Täfelchen (aus Chloroform + Alkohol). F: 176° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform, schwer in kaltem, leicht in heißem Benzol, Alkohol, Äther und Eisessig. Die Lösungen in Alkohol und Eisessig fluorescieren violett. — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2468). Liefert bei der Oxydation mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung Naphthalin-tetracarbonsäure-(1.4.5.8) (Fr., Fl., *A.* **399**, 224). — Die grüngelbe Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert gelbgrün (Fr., Fl., *A.* **399**, 239).

$H_2C\cdot$ / $H_2C\cdot$ (Acenaphthenring) $\cdot CO_2H$ / $\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$

$H_2C\cdot$ / $H_2C\cdot$ (Acenaphthenring) $\cdot CO\diagdown O$ / $\cdot C{:}C(CH_3)_2$

5. Oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{18}O_3$.

1. ***α-Oxo-α.ε-diphenyl-pentan-β-carbonsäure, δ-Phenyl-α-benzoyl-butan-α-carbonsäure, δ-Phenyl-α-benzoyl-n-valeriansäure, [γ-Phenyl-propyl]-benzoyl-essigsäure*** $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$.

l-Menthylester $C_{28}H_{36}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Durch Umsetzung von Benzoylessigsäure-l-menthylester mit [γ-Brom-propyl]-benzol und Natrium in Alkohol (Rupe, *A.* **395**, 103). — Undestillierbares Öl. $[\alpha]_D^{20}$: —44,0° (in Benzol; p = 10). — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine braunrote Färbung.

2. ***δ-Oxo-α-phenyl-δ-p-tolyl-butan-β-carbonsäure, β-Phenyl-β'-p-toluyl-isobuttersäure, α-Benzyl-β-p-toluyl-propionsäure*** $C_{18}H_{18}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von α-Benzal-β-p-toluyl-propionsäure mit Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium in Alkohol (Borsche, *B.* **47**, 1117). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 120°.

3. ***ε-Oxo-γ.ε-diphenyl-pentan-β-carbonsäure, γ-Phenyl-δ-benzoyl-butan-β-carbonsäure, α-Methyl-β-phenyl-γ-benzoyl-buttersäure*** $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

a) ***Höherschmelzende α-Methyl-β-phenyl-γ-benzoyl-buttersäure*** $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Umsetzen von Benzalacetophenon mit α-Brom-propionsäureäthylester und Zink in Benzol und Kochen des Reaktionsproduktes mit Sodalösung (KOHLER, HERITAGE, MACLEOD, *Am.* **46**, 224). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 149°.

Methylester $C_{19}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Methylalkohol). F: 68° (KOHLER, HERITAGE, MACLEOD, *Am.* **46**, 226).

Äthylester $C_{20}H_{22}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Nadeln. F: 41° (KOHLER, HERITAGE, MACLEOD, *Am.* **46**, 227).

b) ***Niedrigerschmelzende α-Methyl-β-phenyl-γ-benzoyl-buttersäure*** $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben anderen Verbindungen beim Umsetzen von Benzalacetophenon mit α-Brom-propionsäureäthylester und Zink in Benzol und Kochen des Reaktionsprodukts mit Sodalösung (KOHLER, HERITAGE, MACLEOD, *Am.* **46**, 224). — Nadeln. F: 105°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin.

4. ***δ-Oxo-γ-methyl-β.δ-diphenyl-butan-α-carbonsäure, β-Phenyl-γ-benzoyl-butan-α-carbonsäure, β-Phenyl-γ-benzoyl-n-valeriansäure*** $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Aus der höherschmelzenden β-Phenyl-γ-benzoyl-butan-α.α-dicarbonsäure (S. 426) beim Erhitzen auf 200° (KOHLER, DAVIS, *Am. Soc.* **41**, 996). — Nadeln (aus Äther). F: 115—117°. Leicht löslich in Äther und Alkohol.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus der niedrigerschmelzenden β-Phenyl-γ-benzoyl-butan-α.α-dicarbonsäure (S. 426) beim Erhitzen auf 200° (KOHLER, DAVIS, *Am. Soc.* **41**, 996). — Nadeln (aus Äther). F: 92—93°. Leicht löslich in Äther und Alkohol.

Beide Formen geben mit methylalkoholischer Salzsäure denselben Methylester (s. u.) und liefern mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff γ-Brom-β-phenyl-γ-benzoyl-n-valeriansäure (KOHLER, DAVIS, *Am. Soc.* **41**, 996).

Methylester $C_{19}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus den beiden β-Phenyl-γ-benzoyl-n-valeriansäuren beim Verestern mit methylalkoholischer Salzsäure (KOHLER, DAVIS, *Am. Soc.* **41**, 996). — Prismen (aus Methanol). F: 92°.

γ-Brom-β-phenyl-γ-benzoyl-butan-α-carbonsäure, γ-Brom-β-phenyl-γ-benzoyl-n-valeriansäure $C_{18}H_{17}O_3Br = C_6H_5 \cdot CO \cdot CBr(CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Bromieren der beiden β-Phenyl-γ-benzoyl-n-valeriansäuren in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung (KOHLER, DAVIS, *Am. Soc.* **41**, 996). — Nadeln (aus Benzol). F: 160° (Zers.). — Gibt beim Behandeln mit Sodalösung γ-Methyl-β-phenyl-γ-benzoyl-butyrolacton.

5. ***β.β'-Diphenyl-α-acetyl-isobuttersäure, α.α-Dibenzyl-acetessigsäure*** $C_{18}H_{18}O_3 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Methylester $C_{19}H_{20}O_3 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzung von 1 Mol Acetessigsäuremethylester mit 2 Atomen Natrium und 2 Mol Benzylchlorid in Methanol auf dem Wasserbad (GIUA, *G.* **46** II, 65). — Öl. Kp_{18}: 235—238°. D^{20}: 1,125. — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung.

l-Menthylester $C_{28}H_{36}O_3 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Durch Umsetzung von α-Benzyl-acetessigsäure-l-menthylester mit Benzylbromid und Natriumäthylat in Alkohol (RUPE, *A.* **395**, 94). — Nadeln (aus Alkohol). F: 70°. $[\alpha]_D^{20}$: —25,3° (in Benzol; p = 10). Leicht löslich außer in kaltem Alkohol.

6. ***δ-Oxo-β-methyl-γ.δ-diphenyl-butan-α-carbonsäure, β-Methyl-γ-phenyl-γ-benzoyl-buttersäure, β-Desyl-buttersäure*** $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Aus der niedrigerschmelzenden Form beim Erwärmen mit 2%iger Natronlauge auf 50—60° (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **97**, 255). Bei der Oxydation des β-Methyl-γ.δ-diphenyl-δ-valerolactons vom Schmelzpunkt 144—146° (Syst. No. 2467) mit Chromsäure in Eisessig (M., *J. pr.* [2] **97**, 259). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153,5° bis 154,5°.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Man versetzt eine eiskalte Lösung von Desoxybenzoin und Crotonaldehyd in Methanol mit wenig Natriummethylat-Lösung und oxydiert den entstandenen β-Desyl-butyraldehyd bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur mit Chromsäure in Eisessig (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **97**, 254). Durch Umsetzung von Desoxybenzoin mit Äthylidenmalonsäuredimethylester bei Gegenwart von Natriummethylat in

Methanol und Kochen des entstandenen β-Methyl-β-desyl-isobernsteinsäuredimethylesters mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,53) und Eisessig (M., *J. pr.* [2] **97**, 256). Aus dem β-Methyl-γ.δ-diphenyl-δ-valerolacton vom Schmelzpunkt 103—104° bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig (M., *J. pr.* [2] **97**, 258). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff oder verd. Alkohol). F: 134—136°. Leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol, sehr wenig in Wasser. — Gibt bei der Destillation das Lacton der Enolform [4-Methyl-5.6-diphenyl-3.4-dihydro-pyron-(2), Syst. No. 2468]. Geht beim Erwärmen mit 2%iger Natronlauge in die höherschmelzende Form (s. o.) über. Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam und verd. Natronlauge das β-Methyl-γ.δ-diphenyl-δ-valerolacton vom Schmelzpunkt 144—146°.

6. Oxo-carbonsäuren $C_{19}H_{20}O_3$.

1. ***ζ-Oxo-δ.ζ-diphenyl-hexan-γ-carbonsäure, β-Phenyl-α-benzoyl-pentan-γ-carbonsäure, α-Äthyl-β-phenyl-γ-benzoyl-buttersäure*** $C_{19}H_{20}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Umsetzung von Benzalacetophenon mit α-Brom-buttersäuremethylester und Zink in Benzol in Gegenwart von Kupfer-acetessigester und Kochen des Reaktionsproduktes mit Sodalösung (KOHLER, HERITAGE, MACLEOD, *Am.* **46**, 227). — Nadeln (aus Alkohol). F: 181°.

Methylester $C_{20}H_{22}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Nadeln (aus Methanol). F: 95° (KOHLER, HERITAGE, MACLEOD, *Am.* **46**, 228).

2. ***ε-Oxo-β-methyl-γ.ε-diphenyl-pentan-β-carbonsäure, β-Methyl-γ-phenyl-δ-benzoyl-butan-β-carbonsäure, α.α-Dimethyl-β-phenyl-γ-benzoyl-buttersäure*** $C_{19}H_{20}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton der Enolform [3.3-Dimethyl-4.6-diphenyl-3.4-dihydro-pyron-(2), Syst. No. 2468] entsteht neben dem Äthylester (s. u.) bei der Umsetzung von Benzalacetophenon mit α-Brom-isobuttersäureäthylester und Zink in Benzol; man spaltet das Lacton durch Kochen mit Sodalösung oder durch Auflösen in alkoh. Kalilauge (KOHLER, HERITAGE, MACLEOD, *Am.* **46**, 229, 230; vgl. K., GILMAN, *Am. Soc.* **41**, 686). — Nadeln (aus Methanol). F: 159—160°; leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther und Chloroform (K., H., M.). — Entfärbt soda-alkalische Permanganat-Lösung in der Wärme langsam (K., H., M.). Gibt in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff mit 1 Mol Brom γ-Brom-α.α-dimethyl-β-phenyl-γ-benzoyl-buttersäure (K., H., M.), mit überschüssigem Brom 5-Oxo-4.4-dimethyl-3-phenyl-2-benzoyl-4.5-dihydro-furan (Syst. No. 2484) (K., G.). Liefert mit Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure 3.3-Dimethyl-4.6-diphenyl-3.4-dihydro-pyron-(2) (K., G.).

Oxim $C_{19}H_{21}O_3N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. Prismen (aus Methanol). F: 184,5° (KOHLER, GILMAN, *Am. Soc.* **41**, 687).

Methylester $C_{20}H_{22}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Nadeln. F: 92° (KOHLER, HERITAGE, MACLEOD, *Am.* **46**, 231; K., GILMAN, *Am. Soc.* **41**, 687). Kp_{15}: 200° (K., G.). — Gibt mit Brom in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff den niedrigerschmelzenden γ-Brom-α.α-dimethyl-β-phenyl-γ-benzoyl-buttersäuremethylester (K., H., M.; K., G.) und 5-Oxo-4.4-dimethyl-3-phenyl-2-benzoyl-4.5-dihydro-furan (K., G.); beim Bromieren in Methanol im Sonnenlicht erhält man nur das Furanderivat (K., G.).

Äthylester $C_{21}H_{24}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei der freien Säure. Entsteht ferner durch Einw. von alkoh. Salzsäure auf die freie Säure oder auf das Lacton der Enolform (KOHLER, HERITAGE, MACLEOD, *Am.* **46**, 231). — Nadeln (aus Methanol). F: 83°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in Ligroin.

γ-Brom-α.α-dimethyl-β-phenyl-γ-benzoyl-buttersäure $C_{19}H_{19}O_3Br = C_6H_5\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol Brom auf α.α-Dimethyl-β-phenyl-γ-benzoyl-buttersäure in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff (KOHLER, HERITAGE, MACLEOD, *Am.* **46**, 231). — Nadeln (aus Aceton + Tetrachlorkohlenstoff). F: 186° (Zers.) bei raschem Erhitzen. — Liefert bei der Einw. von Sodalösung zwei stereoisomere α.α-Dimethyl-β-phenyl-γ-benzoyl-butyrolactone (Syst. No. 2483).

Methylester $C_{20}H_{21}O_3Br = C_6H_5\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Durch Einw. von Brom in Methanol auf 3.3-Dimethyl-4.6-diphenyl-3.4-dihydro-pyron-(2) (KOHLER, GILMAN, *Am. Soc.* **41**, 688). — Krystalle (aus Methanol). F: 172° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen auf 180° neben öligen Produkten geringe Mengen Benzoesäure, Benzoylbromid und 5-Oxo-4.4-dimethyl-3-phenyl-2-benzoyl-4.5-dihydro-furan. Gibt beim Kochen mit Kaliumacetat in Alkohol oder beim Verseifen und nachfolgenden Ansäuern mit überschüssiger Mineralsäure das höherschmelzende und das niedrigerschmelzende, bei der Einw. von Bromwasserstoff in Methanol das niedrigerschmelzende α.α-Dimethyl-β-phenyl-γ-benzoyl-butyrolacton.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus α.α-Dimethyl-β-phenyl-γ-benzoyl-buttersäuremethylester und Brom in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff (KOHLER, HERITAGE, MACLEOD, *Am.* **46**, 232; K., GILMAN, *Am. Soc.* **41**, 687). — Prismen (aus Methanol). F: 125° (K., H., M.; K., G.). Leicht löslich in siedendem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol und in Äther (K., H., M.). — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt α.α-Dimethyl-β-phenyl-γ-benzoyl-buttersäuremethylester, das niedrigerschmelzende α.α-Dimethyl-β-phenyl-γ-benzoyl-butyrolacton und 5-Oxo-4.4-dimethyl-3-phenyl-2-benzoyl-4.5-dihydro-furan (K., G.). Verhält sich gegen Kaliumacetat in Alkohol, gegen verseifende Mittel und gegen Bromwasserstoff in Methanol wie die höherschmelzende Form (K., G.).

Äthylester $C_{21}H_{23}O_3Br = C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α.α-Dimethyl-β-phenyl-γ-benzoyl-buttersäureäthylester und Brom in Tetrachlorkohlenstoff (KOHLER, HERITAGE, MACLEOD, *Am.* **46**, 232). — Nadeln oder Tafeln (aus Methanol). F: 131°.

3. ***6-Diäthylacetyl-acenaphthen-carbonsäure-(5)*** $C_{19}H_{20}O_3$, s. Formel I. Zur Konstitution vgl. FREUND, FLEISCHER, *A.* **402**, 59. — *B.* Aus 5.6-Diäthylmalonyl-acenaphthen (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 430) beim Kochen mit konz. Kalilauge (FREUND, FLEISCHER, *A.* **373**, 324). — Nadeln (aus Benzol). F: 170° (FR., FL., *A.* **402**, 72 Anm.). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt das Lacton der Enolform (s. Formel II) (Syst. No. 2468) (FR., FL., *A.* **402**, 72). Gibt bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung Naphthalin-tetracarbonsäure-(1.4.5.8) (FR., FL., *A.* **402**, 74). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit goldgelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz (FR., FL., *A.* **373**, 335).

I. $H_2C \cdot$ / $H_2C \cdot$ [Ring] $\cdot CO_2H$ / $\cdot CO \cdot CH(C_2H_5)_2$

II. $H_2C \cdot$ / $H_2C \cdot$ [Ring] $\cdot CO$ / $\cdot C$ >O / $C(C_2H_5)_2$

4. ***x-Diäthylacetyl-acenaphthen-carbonsäure-(x)*** $C_{19}H_{20}O_3 = (C_2H_5)_2CH \cdot CO \cdot C_{12}H_8 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 3.4 (oder 4.5)-Diäthylmalonyl-acenaphthen (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 430) mit konz. Kalilauge (FREUND, FLEISCHER, *A.* **402**, 74). — Gelbliches Pulver (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 168—170° (Zers.). Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Über thermische Zersetzung und über Oxydation mit Permanganat vgl. FR., FL. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz.

7. Oxo-carbonsäuren $C_{20}H_{22}O_3$.

1. ***α-Oxo-ζ-phenyl-α-p-tolyl-hexan-γ-carbonsäure, ε-Phenyl-α-p-toluyl-pentan-β-carbonsäure, δ-Phenyl-α-[4-methyl-phenacyl]-n-valeriansäure*** $C_{20}H_{22}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_3 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Hydrierung von α-Cinnamal-β-p-toluyl-propionsäure in Gegenwart von kolloidalem Palladium in neutraler Lösung (BORSCHE, *B.* **47**, 1118). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115°.

2. ***ε-Oxo-γ-äthyl-δ.ε-diphenyl-pentan-β-carbonsäure, γ-Äthyl-δ-phenyl-δ-benzoyl-butan-β-carbonsäure, α-Methyl-β-äthyl-γ-phenyl-γ-benzoyl-buttersäure, α-Methyl-β-desyl-n-valeriansäure*** $C_{20}H_{22}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

a) Bei 184,5—185° schmelzende Form. *B.* Aus dem α-Methyl-β-äthyl-γ.δ-diphenyl-δ-valerolacton vom Schmelzpunkt 92—93° bezw. 95—96° (Syst. No. 2467) durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **97**, 252). — Nadeln (aus Alkohol). F: 184,5—185°. Ziemlich schwer löslich in allen Lösungsmitteln.

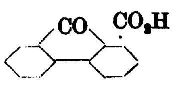
b) Bei 141—143° schmelzende Form. *B.* Aus dem α-Methyl-β-äthyl-γ.δ-diphenyl-δ-valerolacton vom Schmelzpunkt 152° (Syst. No. 2467) durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **97**, 251). Man setzt Desoxybenzoin in Gegenwart von wenig Natriummethylat mit α-Methyl-β-äthyl-acrolein in Methanol um und oxydiert den entstandenen α-Methyl-β-desyl-n-valeraldehyd mit Chromsäure in Eisessig (M., *J. pr.* [2] **97**, 246). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 141—143°. Leicht löslich in Alkohol und in heißem Eisessig. — Wandelt sich beim Umsetzen mit Natronlauge und Ansäuern des erhaltenen Natriumsalzes anscheinend in ein bei 169—171° schmelzendes Stereoisomeres um. Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam die bei 82—84° und bei 134° schmelzenden α-Methyl-β-äthyl-γ.δ-diphenyl-δ-valerolactone (Syst. No. 2467).

8. x-Dipropylacetyl-acenaphthen-carbonsäure-(x) $C_{21}H_{24}O_3 = (C_2H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot CO \cdot C_{12}H_8 \cdot CO_2H$.

B. Aus Dipropylacenaphthindandion vom Schmelzpunkt 154—154,5° (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 431) durch Kochen mit konz. Kalilauge oder durch Einw. von Natriumäthylat-Lösung (FREUND, FLEISCHER, *A.* **399**, 236). — Gelbbraune Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 166—167°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbgrüne fluorescierende Lösung (FR., FL., *A.* **399**, 241).

i) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_3$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{14}H_8O_3$.



1. ***9-Oxo-fluoren-carbonsäure-(1), Fluorenon-carbonsäure-(1)*** $C_{14}H_8O_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 773)*. Ist in festem Zustand zinnoberrot und löst sich in Alkohol und Chloroform mit gelber, in Trichloressigsäure mit zinnoberroter, in konz. Schwefelsäure mit tief bordeauxroter Farbe (HANTZSCH, *B.* **49**, 229).

2. ***9-Oxo-fluoren-carbonsäure-(4), Fluorenon-carbonsäure-(4)*** $C_{14}H_8O_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 774)*. *B.* Vgl. Bildung des Nitrils (s. u.). — Absorptionsspektrum in Alkohol: STOBBE, *B.* **48**, 442.

Äthylester $C_{16}H_{12}O_3 = C_{13}H_7O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 775)*. Absorptionsspektrum in Alkohol: STOBBE, *B.* **48**, 445.

Nitril, 4-Cyan-fluorenon $C_{14}H_7ON = C_{13}H_7O\cdot CN$ *(S. 775)*. *B.* Man setzt Phenanthrenchinonmonoxim mit Phosphorpentachlorid, anfangs in äther. Suspension, um und destilliert das Reaktionsprodukt (BORSCHE, SANDER, *B.* **47**, 2825). — F: 240°.

S. 775, Zeile 3 v. u. statt „44°" lies „244°".

x.x-Dichlor-fluorenon-carbonsäure-(4) $C_{14}H_6O_3Cl_2 = C_{13}H_5Cl_2(:O)\cdot CO_2H$. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 248° (BASF, D. R. P. 280881; *C.* **1915** I, 76; *Frdl.* **12**, 455). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert mit 1-Amino-anthrachinon in Gegenwart von Natriumacetat und Kupferchlorür in siedendem Nitrobenzol einen bräunlichvioletten Küpenfarbstoff. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

x-Brom-fluorenon-carbonsäure-(4) $C_{14}H_7O_3Br = C_{13}H_6Br(:O)\cdot CO_2H$. Gelbe Krystalle (aus 70%iger Essigsäure). F: 251° (BASF, D. R. P. 280881; *C.* **1915** I, 76; *Frdl.* **12**, 455). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert mit 1-Amino-anthrachinon in Gegenwart von Natriumcarbonat und Kupferoxyd in siedendem Nitrobenzol einen violettroten Küpenfarbstoff. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

2.7-Dibrom-fluorenon-carbonsäure-(4) $C_{14}H_6O_3Br_2 = C_6H_3Br{<}_{CO}{>}C_6H_2Br\cdot CO_2H$. Gelbe Nadeln (aus 70%iger Essigsäure). F: 273° (BASF, D. R. P. 280881; *C.* **1915** I, 76; *Frdl.* **12**, 455). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in heißem, unlöslich in kaltem Wasser. — Gibt mit 1-Amino-anthrachinon bei Gegenwart von Natriumcarbonat und Kupferoxyd in siedendem Nitrobenzol einen bräunlichvioletten Küpenfarbstoff. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

2. α-Oxo-β.β-diphenylen-propionsäure, Fluorenyl-(9)-glyoxylsäure, „Fluorenoxalsäure" $C_{15}H_{10}O_3 = \begin{smallmatrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{smallmatrix}{>}CH\cdot CO\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{17}H_{14}O_3 = C_{13}H_9\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 776)*. *B.* Aus Fluoren und Diäthyloxalat in Gegenwart von Kaliumäthylat in Alkohol + Äther (WISLICENUS, MOCKER, *B.* **46**, 2785; W., EBLE, *B.* **50**, 261). — Liefert bei aufeinanderfolgender Umsetzung mit Natriumäthylat und Benzylchlorid in Alkohol 9-Benzyl-fluoren-oxalylsäure-(9)-äthylester (W., M.). Liefert bei Umsetzung mit Bromessigsäureäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat oder Kaliumäthylat und nachfolgender Verseifung Fluorenyl-(9)-essigsäure (MAYER, *B.* **46**, 2583; W., E.).

3. Oxo-carbonsäuren $C_{16}H_{12}O_3$.

1. ***γ-Oxo-α.γ-diphenyl-α-propylen-β-carbonsäure, β-Phenyl-α-benzoyl-acrylsäure, Benzal-benzoyl-essigsäure, α-Benzoyl-zimtsäure*** $C_{16}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ *(S. 777)*. *B.* Der Äthylester entsteht aus Benzoylessigsäureäthylester und Benzaldehyd in Gegenwart von alkoh. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (CRUIKSHANKS, *J. pr.* [2] **89**, 194) oder von Piperidin in der Kälte (C.; vgl. RUHEMANN, *Soc.* **83**, 720); man verseift den Ester durch Behandlung mit Natriumäthylat-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (C., *J. pr.* [2] **89**, 197). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 155—156° (C.). — Wird beim Kochen mit Wasser in Benzalacetophenon und CO_2 gespalten (C.).

Äthylester $C_{18}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 777)*. *B.* s. o. — Liefert mit Natriumäthylat-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur das Natriumsalz der Benzal-

benzoyl-essigsäure (CRUIKSHANKS, *J. pr.* [2] **89**, 197). Beim Aufbewahren einer mit Piperidin versetzten alkoh. Lösung entsteht Benzal-bis-benzoylessigsäure-diäthylester (C., *J. pr.* [2] **89**, 198). Liefert mit Cyclopentanon in Gegenwart von Piperidin oder Diäthylamin in Benzol β-[2-Oxo-cyclopentyl]-β-phenyl-α-benzoyl-propionsäureäthylester (isoliert als Disemicarbazon, S. 408) (C., *J. pr.* [2] **89**, 196).

l-Menthylester $C_{26}H_{30}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Benzoylessigsäure-l-menthylester und Benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin in der Kälte (RUPE, *A.* **395**, 106). — Blättchen (aus verd. Essigsäure). F: 65°; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser (R.). $[\alpha]_D^{20}$: —78,6° (in Benzol; p = 10); Rotationsdispersion in Benzol: R., KÄGI, *A.* **420**, 75.

Nitril $C_{16}H_{11}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus Benzoylessigsäurenitril und Benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin in Alkohol (KAUFFMANN, *B.* **50**, 527). — Krystalle (aus Alkohol). F: 84°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Äther und kaltem Alkohol. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

Benzal-[2-chlor-benzoyl]-essigsäurenitril, α-[2-Chlor-benzoyl]-zimtsäurenitril $C_{16}H_{10}ONCl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus 2-Chlor-benzoylessigsäurenitril und Benzaldehyd in Gegenwart von sehr wenig Natriumäthylat in Alkohol (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 181). — Blättchen. F: 90°.

Benzal-[3-chlor-benzoyl]-essigsäurenitril, α-[3-Chlor-benzoyl]-zimtsäurenitril $C_{16}H_{10}ONCl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus 3-Chlor-benzoylessigsäurenitril und Benzaldehyd in Gegenwart von wenig Natriumäthylat in Alkohol (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 183). — Nadeln. F: 118°.

Benzal-[4-chlor-benzoyl]-essigsäurenitril, α-[4-Chlor-benzoyl]-zimtsäurenitril $C_{16}H_{10}ONCl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus 4-Chlor-benzoylessigsäurenitril und Benzaldehyd in Gegenwart von wenig Natriumäthylat in Alkohol (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 183). — Nadeln. F: 125°.

[4-Nitro-benzal]-benzoyl-essigsäurenitril, 4-Nitro-α-benzoyl-zimtsäurenitril $C_{16}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CN$. *B.* In geringer Menge aus Benzoylessigsäurenitril und 4-Nitro-benzaldehyd bei Gegenwart von Piperidin oder Kalilauge in Alkohol (KAUFFMANN, *B.* **50**, 528). — Hellgelbe Schuppen. F: 140°.

2. ***γ-Oxo-γ-phenyl-α-[4-carboxy-phenyl]-α-propylen, ω-[4-Carboxy-benzal]-acetophenon*** $C_{16}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

Methylester, ω-[4-Carbomethoxy-benzal]-acetophenon $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende methylalkoholische Lösung des Nitrils (MAC LEAN, WIDDOWS, *Soc.* **105**, 2171). — Nadeln (aus Alkohol). F: 121—122°. Schwer löslich in Äther.

Äthylester, ω-[4-Carbäthoxy-benzal]-acetophenon $C_{18}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester. — Tafeln (aus Alkohol). F: 83—84° (MAC LEAN, WIDDOWS, *Soc.* **105**, 2172). Löslich in Äther. — Liefert mit Phenylmagnesiumjodid α-Phenacyl-diphenylmethan-carbonsäure-(4)-äthylester.

Nitril, ω-[4-Cyan-benzal]-acetophenon $C_{16}H_{11}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus 4-Cyan-benzaldehyd und Acetophenon in wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei 40° (MAC LEAN, WIDDOWS, *Soc.* **105**, 2171). — Nadeln. F: 156—157°.

3. ***γ-Oxo-α-phenyl-γ-[4-carboxy-phenyl]-α-propylen, 4-Cinnamoyl-benzoesäure, ω-Benzal-acetophenon-carbonsäure-(4)*** $C_{16}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Acetophenon-carbonsäure-(4) und Benzaldehyd in verd. Natronlauge (RUPE, STEINBACH, *B.* **43**, 3466). — Gelbliche Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 232—233°.

4. ***1.2;3.4-Dibenzo-cycloheptadien-(1.3)-on-(6)-carbonsäure-(5)*** $C_{16}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel.

$H_2C\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2H$ (Strukturformel)

6-Imino-1.2;3.4-dibenzo-cycloheptadien-(1.3)-carbonsäure-(5) $C_{16}H_{13}O_2N = HN:C_{15}H_{11}\cdot CO_2H$. *B.* Aus 6-Imino-1.2;3.4-dibenzo-cycloheptadien-(1.3)-carbonsäure-(5)-nitril durch Einw. von konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (KENNER, TURNER, *Soc.* **99**, 2111). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 180°. — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 1.2;3.4-Dibenzo-cycloheptadien-(1.3)-on-(6) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 266).

1.2; 3.4-Dibenzo-cycloheptadien-(1.3)-on-(6)-carbonsäure-(5)-äthylester $C_{18}H_{16}O_3 = C_{15}H_{11}O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Diphenyl-diessigsäure-(2.2′)-diäthyl-

ester mit Natriumpulver und Benzol (KENNER, *Soc.* **103**, 626). — Zersetzt sich bei der Destillation unter 30 mm Druck. Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine indigoblaue Färbung. — $Cu(C_{18}H_{15}O_3)_2$. Hellgrünes Krystallpulver (aus Epichlorhydrin + Alkohol). F: 253°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Aceton, Alkohol und Wasser. Die Lösungen sind dunkelgrün.

1.2; 3.4-Dibenzo-cycloheptadien-(1.3)-on-(6)-carbonsäure-(5)-nitril (?), 5-Cyan-1.2; 3.4-dibenzo-cycloheptadien-(1.3)-on-(6) (?) $C_{16}H_{11}ON = C_{15}H_{11}O \cdot CN$(?). *B.* Beim Erhitzen von 6-Imino-1.2; 3.4-dibenzo-cycloheptadien-(1.3)-carbonsäure-(5)-nitril mit konz. Salzsäure (KENNER, *Soc.* **103**, 616 Anm.; vgl. WEITZENBÖCK, *M.* **34**, 218). — Existiert in zwei Formen, die sich ineinander überführen lassen; die eine Form bildet das Hauptprodukt der Reaktion, ist in Sodalösung unlöslich, schmilzt bei 220° und gibt mit Eisenchlorid-Lösung in der Wärme eine weinrote Färbung; die andere ist löslich in Sodalösung und schmilzt bei 219° (K.).

6-Imino-1.2; 3.4-dibenzo-cycloheptadien-(1.3)-carbonsäure-(5)-nitril, 6-Imino-5-cyan-1.2; 3.4-dibenzo-cycloheptadien-(1.3) $C_{16}H_{12}N_2 = HN{:}C_{15}H_{11} \cdot CN$. *B.* Aus 2.2′-Bis-brommethyl-diphenyl und Kaliumcyanid in verd. Alkohol bei mehrstündigem Kochen (WEITZENBÖCK, *M.* **34**, 218). Beim Kochen von Diphenyl-diessigsäure-(2.2′)-dinitril mit etwas Natriumäthylat in Alkohol im Wasserstoffstrom (KENNER, TURNER, *Soc.* **99**, 2110). — Nadeln (aus Methanol), Prismen (aus Alkohol). F: 189° (K., T.), 191° (W.). — Gibt bei Einw. von konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur 6-Imino-1.2; 3.4-dibenzo-cycloheptadien-(1.3)-carbonsäure-(5) (K., T.). Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 5-Cyan-1.2; 3.4-dibenzo-cycloheptadien-(1.3)-on-(6) (?) (K., *Soc.* **103**, 616 Anm.; vgl. W.). Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 145° Diphenyl-diessigsäure-(2.2′) (W.).

5. ***9-Acetyl-fluoren-carbonsäure-(9), α.α-Diphenylen-acetessigsäure*** $C_{16}H_{12}O_3 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{18}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C_{13}H_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (?). *B.* Durch Einw. von Acetylchlorid auf die Kaliumverbindung des Fluoren-carbonsäure-(9)-äthylesters in Alkohol + Äther unter Kühlung mit Eis (WISLICENUS, MOCKER, *B.* **46**, 2792). — Nicht ganz rein erhalten. Kp_{12}: 205—206°. — Wird durch Erwärmen mit alkoh. Natronlauge und durch Kochen mit 30%iger Schwefelsäure in Fluoren-carbonsäure-(9), Fluoren und Essigsäure gespalten. Gibt beim Erhitzen mit Alkohol auf 120° Äthylacetat und Fluoren-carbonsäure-(9)-äthylester. Liefert mit Phenylhydrazin in Benzol Fluoren-carbonsäure-(9)-äthylester, Acetylphenylhydrazin und einen roten Farbstoff.

4. Oxo-carbonsäuren $C_{17}H_{14}O_3$.

1. ***δ-Oxo-α.δ-diphenyl-α-butylen-β-carbonsäure, α-Phenyl-γ-benzoyl-α-propylen-β-carbonsäure, α-Benzal-β-benzoyl-propionsäure, α-Phenacyl-zimtsäure*** $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C({:}CH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$.

a) ***α-Phenacyl-zimtsäure vom Schmelzpunkt 171°*** $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C({:}CH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ *(S. 779)*. *B.* Aus dem bei 150° schmelzenden Lacton der γ-Oxy-γ-phenyl-α-benzal-vinylessigsäure (Syst. No. 2469) durch Auflösen in Natriummethylat-Lösung, Verdünnen mit wenig Wasser und nachfolgendes Ansäuern mit Salzsäure (BORSCHE, *B.* **47**, 1115). — Bei Zusatz von rauchender Salzsäure zu einer Lösung in Eisessig bildet sich das bei 150° schmelzende Lacton der γ-Oxy-γ-phenyl-α-benzal-vinylessigsäure zurück.

Methylester $C_{18}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C({:}CH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 779)*. *B.* Aus dem bei 150° schmelzenden Lacton der γ-Oxy-γ-phenyl-α-benzal-vinylessigsäure (Syst. No. 2469) durch Auflösen in Natriummethylat-Lösung und sofortiges Ansäuern mit sehr verd. Salzsäure (BORSCHE, *B.* **47**, 1115).

b) ***α-Phenacyl-zimtsäure (?) vom Schmelzpunkt 180°*** $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C({:}CH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ (?). Konstitution nach KOHLER, Priv.-Mitt.; vgl. a. K., CONANT, *Am. Soc.* **39**, 1418. — *B.* In sehr geringer Menge beim Erhitzen von 2-Phenyl-3-benzoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1) auf 170—185°, neben anderen Verbindungen (K., *Am.* **46**, 492; vgl. K., C.). Durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf das bei 180° schmelzende Lacton der γ-Oxy-γ-phenyl-α-benzal-vinylessigsäure(?) (Syst. No. 2469)[1] (K., *Am.* **46**, 497; K., C.;

[1]) Außer dieser bei 180° schmelzenden Form des Lactons sind in der Literatur noch zwei bei 150° bezw. 163° schmelzende Formen beschrieben (THIELE, *A.* **306**, 158, 164), während die Strukturformel des Lactons nur 2 stereoisomere Formen zuläßt.

K., Priv.-Mitt.). — Tafeln. F: 180°. — Entfärbt Permanganat, aber nicht Bromlösung. — Löslich in starker Kalilauge mit gelber Farbe.

2. ***γ-Phenyl-β-benzoyl-β-propylen-α-carbonsäure, β-Benzal-β-benzoyl-propionsäure, γ-Phenyl-β-benzoyl-vinylessigsäure*** $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Benzoyl-propionsäureäthylester und Benzaldehyd in Gegenwart von alkoh. Natronlauge bei 0° (Borsche, *B.* **47**, 1113). Aus γ-Oxy-γ-phenyl-β-benzoyl-propan-α.α-dicarbonsäure durch Erhitzen auf dem Wasserbad oder durch Kochen mit Wasser (Kohler, Conant, *Am. Soc.* **39**, 1416). Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von 2-Phenyl-3-benzoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1) auf 170—185° (K., *Am.* **46**, 489; vgl. K., C., *Am. Soc.* **39**, 1418). — Nadeln (aus verd. Alkohol), Prismen (aus Äther oder Äther + Ligroin). F: 130—131° (B.), 135° (K.; K., C.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, löslich in Äther, schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin, unlöslich in Wasser (K.). — Gibt beim Erhitzen auf 260—300° unter 16 mm Druck 3-Benzoyl-naphthol-(1) (B.). Entfärbt Permanganat-Lösung (K.). Liefert mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff im Sonnenlicht 2 stereoisomere β.γ-Dibrom-γ-phenyl-β-benzoyl-buttersäuren (S. 365) (K., *Am.* **46**, 490; Priv.-Mitt.). Gibt mit methylalkoholischer Salzsäure γ-Chlor-γ-phenyl-β-benzoyl-buttersäuremethylester, mit Bromwasserstoff in Eisessig γ-Brom-γ-phenyl-β-benzoyl-buttersäure (K., *Am.* **46**, 490, 495; Priv.-Mitt.). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 150—151° (Zers.) (B.).

Oxim $C_{17}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 117—118° (Borsche, *B.* **47**, 1113).

γ-Phenyl-β-[4-brom-benzoyl]-β-propylen-α-carbonsäure, β-Benzal-β-[4-brom-benzoyl]-propionsäure $C_{17}H_{13}O_3Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Natriummethylat auf in Äther suspendiertes γ-Phenyl-β-[4-brom-benzoyl]-butyrolacton (Syst. No. 2483) (Kohler, Hill, Bigelow, *Am. Soc.* **39**, 2411). Neben γ-Phenyl-β-[4-brom-benzoyl]-butyrolacton beim Erhitzen von 2-Phenyl-3-[4-brom-benzoyl]-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1) oder von γ-Brom-γ-phenyl-β-[4-brom-benzoyl]-propan-α.α-dicarbonsäure (K., H., B., *Am. Soc.* **39**, 2412, 2413). — Körnige Krystalle (aus Äther). F: 156°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, löslich in Äther und Tetrachlorkohlenstoff. — Gibt bei weiterer Einw. von Alkalien β-[4-Brom-benzoyl]-propionsäure.

γ-[3-Nitro-phenyl]-β-benzoyl-β-propylen-α-carbonsäure, β-[3-Nitro-benzal]-β-benzoyl-propionsäure $C_{17}H_{13}O_5N = C_6H_5\cdot CO\cdot C(:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Benzoyl-propionsäuremethylester und 3-Nitro-benzaldehyd in Natriumäthylat-Lösung (Kohler, Hill, Bigelow, *Am. Soc.* **39**, 2418). Bei der thermischen Zersetzung von 2-[3-Nitro-phenyl]-3-benzoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1) (K., H., B., *Am. Soc.* **39**, 2417). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 172°.

3. ***2-Phenyl-3-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)*** $C_{17}H_{14}O_3 =$ $C_6H_5\cdot CO\cdot HC$ / $C_6H_5\cdot HC$ $>CH\cdot CO_2H$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben überwiegenden Mengen der niedrigerschmelzenden Form durch Verseifung des höherschmelzenden Äthylesters mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (Kohler, Steele, *Am. Soc.* **41**, 1101). — Nadeln (aus Benzol). F: 176°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Benzol, fast unlöslich in Ligroin. — Beim Behandeln des Silbersalzes mit Äthyljodid entsteht der höherschmelzende Äthylester.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Neben geringeren Mengen der höherschmelzenden Form bei der Verseifung des höherschmelzenden Äthylesters mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (Kohler, Steele, *Am. Soc.* **41**, 1101). Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von 2-Phenyl-3-benzoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1) auf 175° (Kohler, Conant, *Am. Soc.* **39**, 1418). — Dünne Fäden (aus Benzol). F: 147—150° (K., St.), 150° (K., C.). Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform, löslich in Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, sehr wenig löslich in Petroläther (K., C.). — Liefert mit Chlorwasserstoff in Eisessig β-Chlor-β-phenyl-α-phenacyl-propionsäure, mit alkoh. Salzsäure den Äthylester dieser Säure (K., St.). Wird durch konz. Bromwasserstoffsäure bei 100° zersetzt; gibt mit Bromwasserstoff in Eisessig das bei 150° schmelzende Lacton der γ-Oxy-γ-phenyl-α-benzal-vinylessigsäure (Syst. No. 2469) (K., St.). Beim Behandeln des Silbersalzes mit Äthyljodid entsteht der niedrigerschmelzende Äthylester (K., St.).

Äthylester $C_{19}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_3H_3(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Durch Erhitzen von 4-Phenyl-5-benzoyl-pyrazolin-carbonsäure-(3)-äthylester auf 220—225° in Gegenwart von Platin (Kohler, Steele, *Am. Soc.* **41**, 1101). Durch Einw. von Äthyljodid auf das Silbersalz der höherschmelzenden 2-Phenyl-

3-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) (K., St., *Am. Soc.* **41**, 1102). — Tafeln (aus Alkohol). F: 103°. Leicht löslich in Aceton und in siedendem Alkohol, schwerer in Äther, Benzol und Eisessig. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig β-Phenyl-γ-benzoyl-buttersäureäthylester. Gibt bei der Verseifung mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge vorwiegend die niedrigerschmelzende und nur geringe Mengen der höherschmelzenden 2-Phenyl-3-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Durch Einw. von Äthyljodid auf das Silbersalz der niedrigerschmelzenden 2-Phenyl-3-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) (Kohler, Steele, *Am. Soc.* **41**, 1102). — Nadeln (aus Alkohol), Tafeln (aus Äther). F: 93—94°.

2-Phenyl-3-[4-brom-benzoyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1)-äthylester[1] $C_{19}H_{17}O_3Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot C_3H_3(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* In sehr geringer Menge bei der thermischen Zersetzung von 4-Phenyl-5-[4-brom-benzoyl]-pyrazolin-carbonsäure-(3)-äthylester (Kohler, Steele, *Am. Soc.* **41**, 1099). — Nadeln (aus Alkohol). F: 118—119°.

4. *2-[o-Carboxy-benzyl]-indanon-(1), 2-[o-Carboxy-benzyl]-hydrindon-(1)* $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_4<{CH_2 \atop CO}>CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

a) ***Inaktives 2-[o-Carboxy-benzyl]-hydrindon-(1)*** $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_4<{CH_2 \atop CO}>CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Bis-hydrindon-(1)-spiran-(2.2′) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 434) beim Kochen mit alkoh. Natronlauge (Leuchs, Radulescu, *B.* **45**, 197). — Krystalle (aus Benzol). F: 140—142°; sehr leicht löslich in heißem Eisessig, Alkohol, Essigester, Aceton und Chloroform, ziemlich leicht in Äther und heißem Benzol, sehr wenig in heißem Wasser (L., R.). — Gibt bei der Umsetzung mit Brucin in Aceton ausschließlich das Brucinsalz des rechtsdrehenden 2-[o-Carboxy-benzyl]-hydrindons-(1) (L., Wutke, *B.* **46**, 2425, 2433). Geht beim Erhitzen auf höhere Temperatur wieder in Bis-hydrindon-(1)-spiran-(2.2′) über (L., R.; L., W., *B.* **46**, 2424). Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und verd. Salzsäure 1-Oxy-2-[o-carboxy-benzyl]-hydrinden (S. 166) (L., W., *B.* **46**, 2431). Liefert mit Chlor in Chloroform 2-Chlor-2-[o-carboxy-benzyl]-hydrindon-(1) (L., *B.* **48**, 1017), mit Brom in Chloroform 2-Brom-2-[o-carboxy-benzyl]-hydrindon-(1) (L., *B.* **46**, 2439). Gibt mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in Alkohol das Oxim (s. u.) (L., W., *B.* **46**, 2430). Liefert mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in Alkohol das Carbaminylhydrazid $C_9H_7O\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (S. 375) (L., W.). — $NaC_{17}H_{13}O_3$. Prismen (aus absol. Alkohol) (L., R., *B.* **45**, 197). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in absol. Alkohol und in heißem Aceton.

2-[o-Carboxy-benzyl]-hydrindon-(1)-oxim $C_{17}H_{15}O_3N = C_9H_7(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Umsetzung von 2-[o-Carboxy-benzyl]-hydrindon-(1) mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in Alkohol (Leuchs, Wutke, *B.* **46**, 2430). Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Hydroxylamin auf Bis-hydrindon-(1)-spiran-(2.2′) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 434) (L., W., *B.* **46**, 2429). — Prismen (aus 80%igem Alkohol). F: ca. 188° (Zers.); leicht löslich in Eisessig und Aceton, löslich in Äther, schwer löslich in Chloroform

[Strukturformeln I. (CH₂, C, CH₂, CO·O, CO), II. (CH₂, C, CH₂, NH, CO, CO), III. (CH₂, CH·CH₂, NH, CO, CO₂H)]

I. II. III.

und Benzol (L., W.). — Gibt bei der Einw. von Phosphorpentachlorid in Äther die Verbindung $C_{17}H_{13}O_2N$ (s. u.) und die Verbindung $C_{17}H_{15}O_3N$ (S. 375) (Leuchs, Rauch, *B.* **48**, 1536). Gibt mit Acetylchlorid bei 95° im Einschlußrohr das Lacton der Formel I (Syst. No. 2484); durch Einw. von Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur erhält man eine Verbindung der ungefähren Zusammensetzung $C_{17}H_{14}O_2NCl$ [grünlichgelbe Krystalle; F: 223° (Zers.)], die bei Einw. von Wasser ebenfalls in das Lacton der Formel I übergeht (L., R., *B.* **48**, 1534).

Verbindung $C_{17}H_{13}O_2N$. Ist vielleicht nach Formel II (s. o.) konstituiert. — *B.* Neben der Verbindung $C_{17}H_{15}O_3N$ (S. 375) bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf 2-[o-Carboxy-benzyl]-hydrindon-(1)-oxim in Äther (Leuchs, Rauch, *B.* **48**, 1536). Aus der Verbindung $C_{17}H_{15}O_3N$ (S. 375) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (L., R., *B.* **48**, 1537). — Blättchen (aus Eisessig). F: 268°. Sehr wenig löslich in organischen Lösungsmitteln. — Geht beim Er-

[1]) Im Original irrtümlich als 2-Phenyl-3-[4-brom-phenyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1)-äthylester bezeichnet.

hitzen mit 75%iger Schwefelsäure auf 160—170° oder beim Erwärmen mit 1n-Natronlauge auf dem Wasserbad in die Verbindung $C_{17}H_{15}O_3N$ (s. u.) über.

Verbindung $C_{17}H_{15}O_3N$. Ist vielleicht nach Formel III (S. 374) konstituiert. — *B.* Neben der Verbindung $C_{17}H_{13}O_2N$ (S. 374) bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf 2-[o-Carboxy-benzyl]-hydrindon-(1)-oxim in Äther (LEUCHS, RAUCH, *B.* **48**, 1536). Aus der Verbindung $C_{17}H_{13}O_2N$ (S. 374) beim Erhitzen mit 75%iger Schwefelsäure auf 160—170° oder beim Erwärmen mit 1n-Natronlauge auf dem Wasserbad (L., R., *B.* **48**, 1537). — Nadeln (aus Eisessig). F: 235° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig, sehr wenig in anderen organischen Lösungsmitteln. — Geht beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt in die Verbindung $C_{17}H_{13}O_2N$ (S. 374) über.

Methylester des 2-[o-Carboxy-benzyl]-hydrindons-(1) $C_{18}H_{16}O_3 = C_9H_7O\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid in Äther (LEUCHS, RADULESCU, *B.* **45**, 198). — Gelblichgrünes Öl. Zersetzt sich bei der Destillation unter vermindertem Druck und geht dabei teilweise in Bis-hydrindon-(1)-spiran-(2.2′) über.

Chlorid des 2-[o-Carboxy-benzyl]-hydrindons-(1) $C_{17}H_{13}O_2Cl = C_9H_7O\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot COCl$. *B.* Aus 2-[o-Carboxy-benzyl]-hydrindon-(1) und Phosphorpentachlorid in Chloroform (LEUCHS, WUTKE, *B.* **46**, 2431). — Geht beim Erhitzen auf 60—100° im Vakuum in Bis-hydrindon-(1)-spiran-(2.2′) über.

Amid des 2-[o-Carboxy-benzyl]-hydrindons-(1) $C_{17}H_{15}O_2N = C_9H_7O\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid (s. o.) und Ammoniak-Gas in Äther (LEUCHS, WUTKE, *B.* **46**, 2431). Neben dem Nitril (s. u.) beim Erhitzen von Bis-hydrindon-(1)-spiran-(2.2′) mit alkoh. Ammoniak auf 105—115° (L., RADULESCU, *B.* **45**, 199, 200; L., W., *B.* **46**, 2424). — Wasserfreie Tafeln (aus absol. Alkohol), krystallwasserhaltige Prismen (aus verd. Alkohol); schmilzt wasserfrei bei 138—140°, wasserhaltig bei 124—128° (L., W.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, schwer löslich in Äther (L., R.; L., W.). — Gibt bei Einw. von konz. Salzsäure das Nitril (s. u.) (L., W.).

Nitril des 2-[o-Carboxy-benzyl]-hydrindons-(1), 2-[o-Cyan-benzyl]-hydrindon-(1) $C_{17}H_{13}ON = C_9H_7O\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN$. Zur Konstitution vgl. LEUCHS, WUTKE, *B.* **46**, 2424. — *B.* Beim Auflösen des Amids (s. o.) in kalter konzentrierter Salzsäure (L., W., *B.* **46**, 2432). Neben geringeren Mengen des Amids beim Erhitzen von Bis-hydrindon-(1)-spiran-(2.2′) mit alkoh. Ammoniak auf 105—130° (L., RADULESCU, *B.* **45**, 199; L., W.). — Tafeln oder Würfel (aus Eisessig); krystallisiert aus verd. Lösungen in feinen Nadeln, die sich leicht wieder in Tafeln oder Würfel umwandeln. F: 246—248° (L., R.). Löslich in ca. 6 Tln. siedendem Eisessig, schwerer löslich in heißem Benzol, Chloroform und Alkohol, sehr wenig in Äther (L., R.). Ziemlich schwer löslich in konz. Salzsäure (L., R.). — Gibt beim Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure auf 160° Bis-hydrindon-(1)-spiran-(2.2′) (L., W.). Gibt beim Schmelzen mit Natrium und Auflösen der Schmelze in Alkohol eine rubinrote Lösung (L., R.).

Carbaminylhydrazid des 2-[o-Carboxy-benzyl]-hydrindons-(1) $C_{18}H_{17}O_3N_3 = C_9H_7O\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Umsetzung von 2-[o-Carboxy-benzyl]-hydrindon-(1) mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in Alkohol (LEUCHS, WUTKE, *B.* **46**, 2430). — Krystalle (aus Eisessig), Nadeln (aus Wasser). F: ca. 245° (Zers.). Sehr wenig löslich in heißem Alkohol und Aceton, etwas leichter in siedendem Wasser. — Bei der Umsetzung mit Semicarbazid in heißem Eisessig wird 2-[o-Carboxy-benzyl]-hydrindon-(1) zurückgebildet.

2-Chlor-2-[o-carboxy-benzyl]-hydrindon-(1) $C_{17}H_{13}O_3Cl = C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>CCl\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-[o-Carboxy-benzyl]-hydrindon-(1) und Chlor in Chloroform (LEUCHS, *B.* **48**, 1017). Aus gleichen Teilen der beiden aktiven Komponenten (L., *B.* **48**, 1020). — Prismen (aus Benzol). F: 146—147° (Zers.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther und heißem Eisessig, löslich in 100 Tln. kaltem Benzol, schwer in heißem Ligroin. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Auflösen in Sodalösung oder Ammoniak das Lacton $C_6H_4<^{CH_2}_{CO\cdot O}>C<^{CH_2}_{CO}>C_6H_4$ (Syst. No. 2484).

2-Brom-2-[o-carboxy-benzyl]-hydrindon-(1) $C_{17}H_{13}O_3Br = C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>CBr\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-[o-Carboxy-benzyl]-hydrindon-(1) und Brom in Chloroform (LEUCHS, *B.* **46**, 2439). — Benzolhaltige Prismen (aus Benzol). Wird bei 78° im Vakuum benzolfrei. F: ca. 154° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, leicht in Eisessig, Chloroform, Äther und heißem Benzol, sehr wenig in Petroläther. — Wird am Licht oberflächlich gelb. Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Auflösen in Alkalien das Lacton $C_6H_4<^{CH_2}_{CO\cdot O}>C<^{CH_2}_{CO}>C_6H_4$ (Syst. No. 2484).

b) ***Rechtsdrehendes 2-[o-Carboxy-benzyl]-hydrindon-(1)*** $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. 2-[o-Carboxy-benzyl]-hydrindon-(1) durch Umsetzen mit Brucin in Aceton und Schütteln der Chloroformlösung oder der benzolischen Suspension des Brucinsalzes mit verd. Schwefelsäure (LEUCHS, WUTKE, *B.* **46**, 2433, 2434). — Optisch nicht einheitlich. Ist nur in Lösung erhalten worden. Höchste beobachtete Drehung $[\alpha]_D^{20}$: +79° (in Benzol; p = 1) (L., W.); $[\alpha]_D^{20}$: +76,2° (in Chloroform; p = 1) (L., *B.* **46**, 2441). — Wird namentlich in neutraler oder alkalischer Lösung rasch inaktiv (L., W.). Liefert beim Chlorieren in Chloroform-Lösung und nachfolgenden Umkrystallisieren aus Eisessig rechtsdrehendes, linksdrehendes und inakt. 2-Chlor-2-[o-carboxy-benzyl]-hydrindon-(1) (L., *B.* **48**, 1016, 1018). Gibt mit Brom in Chloroform inakt. 2-Brom-2-[o-carboxy-benzyl]-hydrindon-(1) und geringe Mengen rechtsdrehendes 2-Brom-2-[o-carboxy-benzyl]-hydrindon-(1), das beim Behandeln mit Sodalösung in das linksdrehende Lacton $C_6H_4<^{CH_2}_{CO\cdot O}>C<^{CH_2}_{CO}>C_6H_4$ übergeht (L., *B.* **46**, 2441). Beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Chloroform und Erhitzen des entstandenen Chlorids auf 60—100° im Vakuum entsteht Bis-hydrindon-(1)-spiran-(2.2′) (L., W., *B.* **46**, 2435). — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_{17}H_{14}O_3 + H_2O$. Krystalle (aus Methanol oder Aceton). F: 180—183° (L., W., *B.* **46**, 2433). Leicht löslich in Chloroform und heißem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Benzol, schwer in Essigester, sehr wenig in Äther und heißem Wasser, unlöslich in siedendem Ligroin.

c) ***Substitutionsprodukte von aktiven 2-[o-Carboxy-benzyl]-hydrindonen-(1)*** $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

Rechtsdrehendes 2-Chlor-2-[o-carboxy-benzyl]-hydrindon-(1) $C_{17}H_{13}O_3Cl = C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>CCl \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Neben linksdrehendem und inakt. 2-Chlor-2-[o-carboxy-benzyl]-hydrindon-(1) durch Einw. von Chlor auf rechtsdrehendes 2-[o-Carboxy-benzyl]-hydrindon-(1) in Chloroform und nachfolgendes Umkrystallisieren aus Eisessig (LEUCHS, *B.* **48**, 1018, 1019). — Prismen (aus Eisessig). F: 171—172° (Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: +130° (in Eisessig; p = 2,9). Sehr leicht löslich in Aceton und Essigester, ziemlich schwer in Chloroform und Alkohol, sehr wenig in Benzol. — Gibt beim Auflösen in Sodalösung das linksdrehende Lacton $C_6H_4<^{CH_2}_{CO\cdot O}>C<^{CH_2}_{CO}>C_6H_4$ (Syst. No. 2484).

Linksdrehendes 2-Chlor-2-[o-carboxy-benzyl]-hydrindon-(1) $C_{17}H_{13}O_3Cl = C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>CCl \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — F: 173°; $[\alpha]_D^{20}$: —129,4° (in Eisessig; p = 2,1) (LEUCHS, *B.* **48**, 1020). — Gibt beim Auflösen in Sodalösung das rechtsdrehende Lacton $C_6H_4<^{CH_2}_{CO\cdot O}>C<^{CH_2}_{CO}>C_6H_4$ (Syst. No. 2484).

5. Oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{16}O_3$.

1. ***α-Oxo-α.ε-diphenyl-δ-amylen-β-carbonsäure, δ-Phenyl-α-benzoyl-γ-butylen-α-carbonsäure, Cinnamyl-benzoyl-essigsäure*** $C_{18}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$.

l-Menthylester $C_{28}H_{34}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$.

a) Höherschmelzende Form. Ist nach RUPE (*A.* **395**, 105) der l-Menthylester der linksdrehenden Cinnamyl-benzoyl-essigsäure. — *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form durch Umsetzung von Benzoylessigsäure-l-menthylester mit Cinnamylbromid und Natriumäthylat in Alkohol; man trennt durch Behandeln mit kaltem Gasolin, in dem die höherschmelzende Form schwerer löslich ist (RUPE, *A.* **395**, 105). — Nadeln. F: 102—103° (R.). $[\alpha]_D^{20}$ (in Benzol; p = 10): —86,7° (R.), —86,1° (R., KÄGI, *A.* **420**, 75); Rotationsdispersion in benzolischer Lösung: R., K.

b) Niedrigerschmelzende Form. Ist nach RUPE (*A.* **395**, 105) der l-Menthylester der rechtsdrehenden Cinnamyl-benzoyl-essigsäure. — *B.* s. o. — Krystalle (aus Alkohol). F: 77° (R.). $[\alpha]_D^{20}$: —26,0° (in Benzol; p = 10).

Beide Formen geben in alkoh. Lösung keine Eisenchloridreaktion (RUPE, *A.* **395**, 105).

2. ***δ-Oxo-α-phenyl-δ-p-tolyl-α-butylen-β-carbonsäure, α-Benzal-β-p-toluyl-propionsäure, α-[4-Methyl-phenacyl]-zimtsäure*** $C_{18}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Lacton der Enolform (Syst. No.

2469) durch Auflösen in Natriummethylat-Lösung, Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit verd. Salzsäure (BORSCHE, *B.* **47**, 1116). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 166° bis 167°. — Gibt mit Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium in Alkohol α-Benzyl-β-p-toluyl-propionsäure.

Methylester $C_{19}H_{18}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Lacton der Enolform (Syst. No. 2469) durch Auflösen in Natriummethylat-Lösung und Ansäuern mit verd. Salzsäure (BORSCHE, *B.* **47**, 1116). — Krystallisiert aus Methanol bei raschem Abkühlen in Blättchen, beim Verdunsten in derben Krystallen. F: 78—79°.

6. **δ-Oxo-β.ζ-diphenyl-ε-hexylen-α-carbonsäure, β-Phenyl-γ-cinnamoyl-propan-α-carbonsäure, β-Phenyl-γ-cinnamoyl-buttersäure** $C_{19}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Phenyl-γ-cinnamoyl-propan-α.α-dicarbonsäure beim Erhitzen, weniger gut durch Verseifen von β-Phenyl-γ-cinnamoyl-propan-α.α-dicarbonsäurediäthylester mit verd. Schwefelsäure (BORSCHE, *A.* **375**, 174). — Krystalle (aus Alkohol). F: 158—159°.

7. **ζ-Oxo-β.δ-diphenyl-α-heptylen-α-carbonsäure** $C_{20}H_{20}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO_2H$. *B.* Neben 1.3-Diphenyl-cyclohexen-(3)-on-(5) aus Benzalacetophenon und Acetylaceton in siedender wäßr.-alkoholischer Natronlauge (SCHOLTZ, *Ar.* **254**, 566). — Amorph.

Semicarbazon $C_{21}H_{23}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO_2H$. Nadeln (aus Alkohol). F: 170° (SCHOLTZ, *Ar.* **254**, 566).

k) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_3$.

1. **Anthracen-aldehyd-(9 oder 1)-carbonsäure-(1 oder 9), 9 (oder 1)-Formyl-anthracen-carbonsäure-(1 oder 9)** $C_{16}H_{10}O_3$, Formel I oder II. *B.* Beim Kochen von Aceanthrenchinon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 436) mit 10%iger Kalilauge, neben anderen Verbindungen (LIEBERMANN, KARDOS, *B.* **47**, 1208). — Gelbe Nadeln mit $1 H_2O$ (aus Wasser); wird im Vakuum bei schwachem Erwärmen wasserfrei und färbt sich dabei orangerot. Schmilzt wasserhaltig bei 98—100°, wasserfrei bei 133—134°. — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig Anthrachinon-carbonsäure-(1). — Das Phenylhydrazon zersetzt sich bei 200°. — $NaC_{16}H_9O_3$ (bei 105°). Goldgelbe Blättchen. — $AgC_{16}H_9O_3$. Gelb.

I. OHC CO₂H — II. HO₂C CHO

2. **[3-Oxo-1-phenyl-inden-(1)-yl-(2)]-essigsäure, [Phenyl-indonyl]-essigsäure** $C_{17}H_{12}O_3 = \begin{matrix} OC—C\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ C_6H_4\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ *(S. 781)*. Absorptionsspektrum in Alkohol: STOBBE, *B.* **48**, 442.

Methylester $C_{18}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot C_9H_4O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 781)*. Absorptionspektrum in Alkohol: STOBBE, *B.* **48**, 446.

3. **Oxo-carbonsäuren** $C_{19}H_{16}O_3$.

1. ***α-Oxo-α.ζ-diphenyl-γ.ε-hexadien-γ-carbonsäure, α-Cinnamal-β-benzoyl-propionsäure*** $C_{19}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Lacton der Enolform (5-Oxo-2-phenyl-4-cinnamal-4.5-dihydro-furan, Syst. No. 2470) beim Kochen mit Soda in verd. Alkohol (BORSCHE, *B.* **47**, 1116). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 219—220°.

2. ***γ-Oxo-ε-phenyl-β-benzal-δ-amylen-α-carbonsäure, β.δ-Dibenzal-lävulinsäure*** $C_{19}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Benzal-lävulinsäure und Benzaldehyd in heißer wäßrig-alkoholischer Natronlauge (HENKE, Dissertation [Halle 1891], S. 28). — Gelbliche Prismen (aus verd. Alkohol). F: 145—146°. Löslich

in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe und bläulicher Fluorescenz. — $Cu(C_{19}H_{15}O_3)_2 + H_2O$. Hellgrün. Wird über konz. Schwefelsäure wasserfrei. Zersetzt sich bei 100—125°. — $AgC_{19}H_{15}O_3$. Flockiger Niederschlag. Zersetzt sich bei 100°. — $Ba(C_{19}H_{15}O_3)_2 + 3H_2O$. Körnig. Wird bei 125° wasserfrei. Sehr wenig löslich in Wasser.

3. ***2.6 - Diphenyl - cyclohexen - (1) - on - (4) - carbonsäure - (1)*** $C_{19}H_{16}O_3 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-C(C_6H_5)}{CH_2\cdot CH(C_6H_5)}>C\cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen.

Äthylester $C_{21}H_{20}O_3 = (C_6H_5)_2C_6H_5O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$.

a) Ketonform. *B.* Aus 2.6-Diphenyl-cyclohexen-(2)-on-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester durch Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung und Eindampfen der äther. Lösung der entstandenen Enolform (s. u.) (DIECKMANN, *B.* **44**, 980). — Blättchen (aus Alkohol). F: 105—106°. Löslich in Alkohol und Äther. — Wandelt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck oder beim Kochen mit Alkohol in Gegenwart von Piperidin, Pyridin oder Kaliumacetat größtenteils in 2.6-Diphenyl-cyclohexen-(2)-on-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester um. Liefert beim Kochen mit verd. Mineralsäuren in Eisessig 1.3-Diphenyl-cyclohexen-(3)-on-(5). — Gibt keine Eisenchlorid-Reaktion.

b) Enolform (?). Zur Konstitution vgl. DIECKMANN, *B.* **44**, 976; **45**, 2689. — *B.* Durch Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf 2.6 - Diphenyl - cyclohexen - (2) - on - (4) - carbonsäure-(1)-äthylester (D., *B.* **44**, 979). — Nicht rein isoliert. Leicht löslich in Äther. — Geht allmählich beim Aufbewahren, rascher beim Erwärmen für sich oder in Lösung, in die Ketonform des 2.6-Diphenyl-cyclohexen-(1)-on-(4)-carbonsäure-(1)-äthylesters über. Liefert mit Benzoldiazoniumacetat das 3-Phenylhydrazon des 2.6-Diphenyl-cyclohexen-(1)-dion-(3.4)-carbonsäure-(1)-äthylesters. — Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine grüne Färbung.

Semicarbazon des Äthylesters $C_{22}H_{23}O_3N_3 = (C_6H_5)_2C_6H_5(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. F: 218° (DIECKMANN, *B.* **44**, 980). Läßt sich aus Alkohol nicht unzersetzt umkrystallisieren.

4. ***2.6 - Diphenyl - cyclohexen - (2) - on - (4) - carbonsäure - (1)*** $C_{19}H_{16}O_3 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=C(C_6H_5)}{CH_2\cdot CH(C_6H_5)}>CH\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{21}H_{20}O_3 = (C_6H_5)_2C_6H_5O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf β-Phenyl-γ-acetyl-α-benzoyl-buttersäure oder auf 2.6-Diphenyl-cyclohexanol-(2)-on - (4) - carbonsäure - (1) - äthylester (DIECKMANN, v. FISCHER, *B.* **44**, 971; D., *B.* **44**, 978). Durch Kochen von 2.4-Diphenyl-cyclohexanol-(4)-on-(6)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester mit Natriumäthylat-Lösung (D., *B.* **44**, 981). — Nadeln (aus Alkohol). F: 114—115°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in Alkohol, schwerer in Äther. Unlöslich in Alkalien. — Wandelt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck oder beim Kochen mit Alkohol in Gegenwart von Piperidin, Pyridin oder Kaliumacetat zu einem geringen Teil in 2.6-Diphenyl-cyclohexen-(1)-on-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester um. Wird durch Natriumäthylat-Lösung in die Enolform des 2.6 - Diphenyl - cyclohexen - (1) - on - (4) - carbonsäure - (1)-äthylesters(?) (s. o.) übergeführt. Gibt beim Kochen mit verd. Mineralsäuren und Eisessig 1.3-Diphenyl-cyclohexen-(3)-on-(5). — Gibt keine Eisenchlorid-Reaktion.

Semicarbazon des Äthylesters $C_{22}H_{23}O_3N_3 = (C_6H_5)_2C_6H_5(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 183—186° (DIECKMANN, *B.* **44**, 979).

5. ***2.4 - Diphenyl - cyclohexen - (4) - on - (6) - carbonsäure - (1)*** $C_{19}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(C_6H_5)}{CH\cdots\cdots CO}>CH\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{21}H_{20}O_3 = (C_6H_5)_2C_6H_5O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 782)*. *B.* Aus Benzalacetophenon und Acetessigester in Gegenwart von Natriumäthylat, Piperidin, Pyridin oder Kaliumacetat in der Wärme (DIECKMANN, v. FISCHER, *B.* **44**, 970). Aus β-Anilino-β-phenyl-propiophenon und Acetessigester in Gegenwart von wenig Piperidin (MAYER, *Bl.* [4] **19**, 428).

6. ***2-Isobutyryl-anthracen-carbonsäure-(1) oder 1(oder 3)-Isobutyryl-anthracen-carbonsäure-(2)*** $C_{19}H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot C_{14}H_8\cdot CO_2H$. *B.* Aus „Anthracendimethylindandion" (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 439) beim Kochen mit konz. Kalilauge (FREUND, FLEISCHER, *A.* **399**, 227). — Dunkelbraune Säulen (aus Alkohol). F: 203—205°. Leicht löslich in Alkohol. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt die Verbindung $C_{14}H_8<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot O}{C:C(CH_3)_2}$ (Syst. No. 2470). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe und rotgelber Fluorescenz (FR., FL., *A.* **399**, 239).

4. Oxo-carbonsäuren $C_{20}H_{18}O_3$.

1. ***α-Oxo-ζ-phenyl-α-p-tolyl-γ.ε-hexadien-γ-carbonsäure, α-Cinnamal-β-p-toluyl-propionsäure*** $C_{20}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Verseifung des Methylesters, der bei der Einw. von Natriummethylat-Lösung auf das Lacton der Enolform (5-Oxo-2-p-tolyl-4-cinnamal-4.5-dihydro-furan, Syst. No. 2470) entsteht (BORSCHE, *B.* **47**, 1118). — Nadeln (aus Alkohol). F: 232—233°. — Gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in neutraler Lösung α-Oxo-ζ-phenyl-α-p-tolyl-hexan-γ-carbonsäure.

Methylester $C_{21}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* s. o. — Blaßgelbe Nadeln (aus Methanol). F: 102° (BORSCHE, *B.* **47**, 1118).

2. ***10(oder 9)-Oxo-1-methyl-7-isopropyl-9(oder 10)-carboxymethylen-9.10-dihydro-phenanthren, Retoxylenessigsäure*** $C_{20}H_{18}O_3 =$

$(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3 \cdot C:CH \cdot CO_2H$ / $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot CO$ (C und C verbunden) oder $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3 \cdot CO$ / $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot C:CH \cdot CO_2H$ (C und C verbunden).

Äthylester $C_{22}H_{22}O_3 = C_{16}H_{16}\langle{}^{CO}_{C:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5}$. *B.* Beim Kochen von Retoxylenacetessigester (S. 408) mit verd. Schwefelsäure (HEIDUSCHKA, KHUDADAD, *Ar.* **251**, 693). — Nadeln (aus Alkohol). Erweicht bei 178—179°. F: 183—184°. Leicht löslich in Benzol und Essigester, sehr wenig in Alkohol und Äther.

5. Oxo-carbonsäuren $C_{21}H_{20}O_3$.

1. ***1-Äthyl-2.4-diphenyl-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)*** $C_{21}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot C \langle {}^{CH_2 \cdot CH(C_6H_5)}_{CH \text{———} CO} \rangle C(C_2H_5) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{23}H_{24}O_3 = (C_6H_5)_2C_6H_4O(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Äthyljodid in Alkohol auf die Natrium-Verbindung des 2.4-Diphenyl-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylesters (DIECKMANN, *B.* **45**, 2703). In geringer Menge bei längerem Aufbewahren von Benzalacetophenon und Äthylacetessigester in Gegenwart von Natriumäthylat (D.). — Prismen (aus Alkohol). F: 138°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Benzol und Chloroform. Gibt mit Natriumäthylat-Lösung keine Färbung. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure oder mit Bromwasserstoff in Eisessig 1-Äthyl-2.4-diphenyl-cyclohexen-(4)-on-(6).

2. ***3-Äthyl-2.6-diphenyl-cyclohexen-(2)-on-(4)-carbonsäure-(1)*** $C_{21}H_{20}O_3 = OC \langle {}^{C(C_2H_5):C(C_6H_5)}_{CH_2 \text{—} CH(C_6H_5)} \rangle CH \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{23}H_{24}O_3 = (C_6H_5)_2C_6H_4O(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Natriumäthylat und Äthyljodid in Alkohol auf 2.6-Diphenyl-cyclohexen-(2)-on-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester (DIECKMANN, *B.* **45**, 2701). Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf 3-Äthyl-2.6-diphenyl-cyclohexanol-(2)-on-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester (D., *B.* **45**, 2702). — Nadeln (aus Alkohol). F: 102°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer in Alkohol und Äther. Löslich in Natriumäthylat-Lösung mit gelber Farbe. — Gibt beim Kochen mit verd. Mineralsäuren 1-Äthyl-2.4-diphenyl-cyclohexen-(1)-on-(6). — Gibt keine Eisenchlorid-Reaktion.

3. ***2-Diäthylacetyl-anthracen-carbonsäure-(1) oder 1(oder 3)-Diäthylacetyl-anthracen-carbonsäure-(2)*** $C_{21}H_{20}O_3 = (C_2H_5)_2CH \cdot CO \cdot C_{14}H_8 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. FREUND, FLEISCHER, *A.* **399**, 188 Anm. 1; **402**, 52. — *B.* Aus „Anthracendiäthylindandion" (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 439) beim Kochen mit starker Kalilauge (FR., FL., *A.* **373**, 326). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 209—210° (Zers.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe und gelbroter Fluorescenz (FR., FL., *A.* **373**, 335).

l) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_3$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{12}O_3$.

1. ***2-α-Naphthoyl-benzoesäure*** $C_{18}H_{12}O_3 = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 782)*. Liefert bei der Reduktion mit Zink und Essigsäure 3-α-Naphthyl-phthalid (SEER, DISCHENDORFER, *M.* **34**, 1499). Geschwindigkeit der Veresterung durch methylalkoholische Salzsäure bei 15°: SUDBOROUGH, TURNER, *Soc.* **101**, 239. Das bei der Behandlung mit Thionylchlorid entstehende

Chlorid liefert beim Eintragen in Methanol und sofortigen Zufügen von Soda den Pseudomethylester (Syst. No. 2517); bei längerer Einw. von Methanol auf das Chlorid wandelt sich der zunächst entstehende Pseudomethylester in den Methylester $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (s. u.) um (EGERER, H. MEYER, *M.* **34**, 80; vgl. GOLDSCHMIEDT, LIPSCHITZ, *M.* **25**, 1174). — Schmeckt erst stark bitter, dann schwach süß (COHN, *P. C. H.* **55**, 742). — $Cu(C_{18}H_{11}O_3)_2$. Hellgrünblau. Enthält lufttrocken 6, exsiccatortrocken $4H_2O$; wird bei 110° wasserfrei; das wasserfreie Salz addiert bei gewöhnlicher Temperatur 5 Mol, bei —20° ca. 8 Mol NH_3 (EPHRAIM, *B.* **51**, 661). — $Zn(C_{18}H_{11}O_3)_2 + 2(?)H_2O$. Das wasserfreie Salz addiert bei —20° ca. 8 Mol NH_3 (EPH.). — $Ni(C_{18}H_{11}O_3)_2 + 10H_2O$. Wird bei 110° wasserfrei; das wasserfreie Salz addiert bei gewöhnlicher Temperatur 6 Mol, bei —20° 8 Mol NH_3 (EPH.).

Methylester $C_{19}H_{14}O_3 = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 783)*. *B.* Aus dem Pseudomethylester (Syst. No. 2517) durch Einw. von methylalkoholischer Schwefelsäure oder von Methanol und Thionylchlorid (EGERER, H. MEYER, *M.* **34**, 80; vgl. GOLDSCHMIEDT, LIPSCHITZ, *M.* **25**, 1174).

4(oder 5)-Chlor-2-α-naphthoyl-benzoesäure $C_{18}H_{11}O_3Cl = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Aus [4-Chlor-phthalsäure]-anhydrid und Naphthalin in Gegenwart von Aluminiumchlorid (BASF, D. R. P. 234917; *C.* **1911** II, 114; *Frdl.* **10**, 584). — Krystalle (aus Eisessig). F: 175°. — Liefert beim Erhitzen mit 20%igem Ammoniak in Gegenwart von Kupferpulver auf 190° im Autoklaven 4(oder 5)-Amino-2-α-naphthoyl-benzoesäure.

2-[4-Chlor-naphthoyl-(1)]-benzoesäure $C_{18}H_{11}O_3Cl = C_{10}H_6Cl \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-Chlor-naphthalin und Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von $AlCl_3$ (HELLER, *B.* **45**, 670). — Nadeln mit $^1/_2C_6H_6$ (aus Benzol). F: 172—174° (benzolfrei). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Äther, schwerer in Benzol, sehr wenig in Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff. — Gibt bei der Kalischmelze 4-Oxy-naphthoesäure-(1). Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 60—70° 3-Chlor-1.2-benzo-anthrachinon.

2. *2-β-Naphthoyl-benzoesäure* $C_{18}H_{12}O_3 = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

2-[6(oder 7)-Chlor-naphthoyl-(2)]-benzoesäure $C_{18}H_{11}O_3Cl = C_{10}H_6Cl \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. HELLER, *B.* **46**, 1499. — *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und 2-Chlor-naphthalin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Benzol (H., *B.* **45**, 671; **46**, 1504; vgl. BASF, D. R. P. 234917; *C.* **1911** II, 114; *Frdl.* **10**, 584), neben anderen Produkten (H., *B.* **46**, 1504). — Krystalle (aus Eisessig). F: 226—227° (H.), 217—220° (BASF). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Aceton, schwer in Benzol und Chloroform (H.). — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 60—70° 6-Chlor-naphthacenchinon (?) (H., *B.* **45**, 672; **46**, 1504; vgl. dazu SCHOLL, *M.* **33**, 511 Anm. 2; SCH., SEER, ZINKE, *M.* **41**, 592 Anm.). Liefert mit 30%igem Ammoniak in Gegenwart von Kupferchlorid bei 170—175° im Autoklaven 2-[6(oder 7)-Amino-naphthoyl-(2)]-benzoesäure (BASF).

x-Nitro-2-[6(oder 7)-chlor-naphthoyl-(2)]-benzoesäure $C_{18}H_{10}O_5NCl = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ oder $C_{10}H_6Cl \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-[6(oder 7)-Chlor-naphthoyl-(2)]-benzoesäure durch Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure unter Eiskühlung (HELLER, *B.* **45**, 672). — Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich gegen 240° dunkel, F: ca. 257° (Zers.).

2. Oxo-carbonsäuren $C_{19}H_{14}O_3$.

1. *2-[2-Methyl-naphthoyl-(1)]-benzoesäure, 2-Methyl-1-[2-carboxy-benzoyl]-naphthalin* $C_{19}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Methylnaphthalin und Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (SCHOLL, TRITSCH, *M.* **32**, 1004). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 190—191°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist zunächst braunrot und wird rasch violett; beim Erwärmen erfolgt Sulfurierung. — Bariumsalz. Krystalle.

2. *2-[4-Methyl-naphthoyl-(1)]-benzoesäure, 1-Methyl-4-[2-carboxy-benzoyl]-naphthalin* $C_{19}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-Methyl-naphthalin und Phthalsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (SCHOLL, TRITSCH, *M.* **32**, 1005). — Hellgelbe Krystalle (aus Chloroform oder wäßr. Aceton), benzolhaltige Krystalle (aus Benzol). F: 167—169°. — Gibt bei der Reduktion mit Zink und Essigsäure 3-[4-Methyl-naphthyl-(1)]-phthalid (Syst. No. 2470), mit Zinkstaub und Natronlauge 1-Methyl-4-[2-carboxy-benzyl]-naphthalin (Ergw. Bd. IX, S. 308). Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf ca. 60° 3-Methyl-1.2-benzo-anthrachinon. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe. — Ammoniumsalz. Rhomboeder (aus verd. Ammoniak). — Bariumsalz. Nadeln.

3. 2-Phenyl-4-styryl-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1) $C_{21}H_{18}O_3$ = $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C<\begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \\ CH \text{———} CO \end{smallmatrix}>CH \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{23}H_{22}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5O(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 784)*. *B.* Durch Einw. von Natriumäthylat oder Piperidin in siedendem Alkohol auf 2-Phenyl-4-styryl-cyclohexanol-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester (Acetessigester-Dibenzalaceton) oder auf Gemische aus Dibenzalaceton und Acetessigester (Borsche, *A.* **375**, 163, 164). — Läßt sich bei 12 mm Druck nicht unzersetzt destillieren. Löslich in alkoh. Natronlauge. — Geht bei längerem Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung in eine isomere Verbindung $C_{23}H_{22}O_3$ (gelbe Nadeln aus Alkohol; F: 159°) über. Wird durch siedende 5%ige Schwefelsäure nicht verändert; gibt beim Kochen mit Eisessig und 20%iger Schwefelsäure 1-Phenyl-3-styryl-cyclohexen-(3)-on-(5). Liefert beim Umsetzen mit Natriumäthylat und Benzylchlorid in Alkohol 2-Phenyl-1-benzyl-4-styryl-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine bräunlichgrüne Färbung.

Semicarbazon des Äthylesters $C_{24}H_{25}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5(C_6H_5)(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Gelbe Körner (aus verd. Essigsäure). F: 207—208° (Zers.) (Borsche, *A.* **375**, 166).

4. 1.2-[3′(oder 3)-Methyl-4(oder 4′)-isopropyl-diphenylen-(2.2′)]-cyclopenten-(2)-on-(4)-carbonsäure-(3) $C_{22}H_{20}O_3$, Formel I oder II.

I. (Benzolring mit $\cdot CH_3$) $\cdot$ C:C(CO_2H)\>CO, $\dot{C}H$——CH_2/, (Benzolring mit $CH(CH_3)_2$)

II. (Benzolring mit $CH(CH_3)_2$) $\cdot$ C:C(CO_2H)\>CO, $\dot{C}H$——CH_2/, (Benzolring mit $\cdot CH_3$)

Äthylester $C_{24}H_{24}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_{17}H_9O(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Retoxylenacetessigester (S. 408) beim Kochen mit Ameisensäure (D: 1,22) (Heiduschka, Khudadad, *Ar.* **251**, 695). — Bräunliche Krystalle (aus Alkohol). Erweicht bei 235° und schmilzt bei 240° unter Rotfärbung. Leicht löslich in Benzol, sehr wenig in Alkohol, Äther und Ligroin. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelblichbraun und wird beim Erhitzen grünlichbraun.

m) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_3$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{10}O_3$.

1. ***3.4-Benzo-fluorenon-carbonsäure-(1), Allochrysoketon-carbonsäure*** $C_{18}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 785)*. *B.* Durch Erwärmen von 1-Phenyl-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid mit Aluminiumchlorid in Benzol auf 70° (Schaarschmidt, *B.* **48**, 1830). Neben anderen Verbindungen beim Erwärmen von 1-Phenyl-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)-imid (Syst. No. 3228) mit konz. Schwefelsäure (Sch., Korten, *B.* **51**, 1081, 1082). — Nadeln (aus Xylol), Stäbchen (durch Sublimation). Erscheint im durchfallenden Licht gelb, im auffallenden Licht rot (Sch.). F: 288—289° (Sch.). Sublimiert bei 260° (Sch.). Absorptionsspektrum in Alkohol: Stobbe, *B.* **48**, 442; in Alkohol, Eisessig und konz. Schwefelsäure: Hantzsch, *B.* **49**, 230. — Gibt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck 3.4-Benzo-fluorenon (Sch., *B.* **49**, 1449). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak auf dem Wasserbad 9-Oxy-3.4-benzo-fluoren-carbonsäure-(1) (Sch., *B.* **48**, 1833). Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure Benzanthron-carbonsäure-(Bz 2) (S. 382) und 3.4-Benzo-fluorenon-carbonsäure-(1)-sulfonsäure-(x) (Sch., K., *B.* **51**, 1076). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine braunviolette, mit Trichloressigsäure eine bordeauxrote Lösung (H., *B.* **49**, 230, 231). — Silbersalz. Gelb, färbt sich am Licht braunrot (Sch., *B.* **48**, 1833).

(Formel: —CO—; CO_2H)

Methylester $C_{19}H_{12}O_3 = C_{17}H_9O \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des Chlorids mit Methanol (Schaarschmidt, *B.* **48**, 1832). — Orangefarbene Nadeln (aus Methanol). F: 146—147°.

Äthylester $C_{20}H_{14}O_3 = C_{17}H_9O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 786)*. *B.* Aus dem Chlorid (S. 382) beim Kochen mit Alkohol (Schaarschmidt, *B.* **48**, 1832). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 182—183° (Sch.). Absorptionsspektrum in Alkohol: Stobbe, *B.* **48**, 444.

Chlorid $C_{18}H_9O_2Cl = C_{17}H_9O \cdot COCl$. *B.* Aus 3.4-Benzo-fluorenon-carbonsäure-(1) und Phosphorpentachlorid in siedendem Toluol (SCHAARSCHMIDT, *B.* **48**, 1831). — Goldgelbe Nadeln (aus Toluol). F: 194—195°. — Liefert bei Umsetzung mit Benzol und Aluminiumchlorid und nachfolgender Kalischmelze 2-[3-Benzoyl-naphthyl-(1)]-benzoesäure (SCH., *B.* **50**, 299, 302; vgl. *B.* **48**, 1829). Gibt mit Chlorbenzol und Aluminiumchlorid 1-[4-Chlor-benzoyl]-3.4-benzo-fluorenon, mit m-Xylol und Aluminiumchlorid 1-[2.4-Dimethyl-benzoyl]-3.4-benzo-fluorenon (SCH., *B.* **48**, 1831).

Amid $C_{18}H_{11}O_2N = C_{17}H_9O \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid (s. o.) und Ammoniak-Gas in heißem Toluol oder Benzol (SCHAARSCHMIDT, IRINEU, *B.* **49**, 1456). Neben 3.4-Benzo-fluorenon-carbonsäure-(1) bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf 1-Phenyl-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)-imid (Syst. No. 3228) bei 75° (SCH., KORTEN, *B.* **51**, 1081). — Orangegelbe bis orangerote Nadeln (aus Eisessig, Toluol oder Xylol). Wird von 220° an gelb, sublimiert langsam bei 240°, schmilzt bei 285° (SCH., I.).

Methylamid $C_{19}H_{13}O_2N = C_{17}H_9O \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid (s. o.) und Methylamin in heißem Benzol (SCHAARSCHMIDT, IRINEU, *B.* **49**, 1457). — Hellgelbe Nadeln (aus Toluol) oder scharlachrote Nadeln (aus Eisessig), die beim Trocknen oder beim Behandeln mit Äther, Alkohol, Aceton oder Wasser gelb werden. F: 222°.

Dimethylamid $C_{20}H_{15}O_2N = C_{17}H_9O \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Chlorid (s. o.) und Dimethylamin in heißem Benzol (SCHAARSCHMIDT, IRINEU, *B.* **49**, 1458). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig oder Toluol). F: 219—220°.

2. ***Benzanthron-carbonsäure-(6)*** $C_{18}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. Konstitution nach I. G. Farbenind. (Priv.-Mitt.). — *B.* Man trägt Diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.4′) in die 30-fache Menge 90%ige Schwefelsäure bei 76° ein und erhitzt nach Zugabe von Glycerin auf 100—120° (SCHAARSCHMIDT, D. R. P. 254023; *C.* **1913** I, 199; *Frdl.* **11**, 703). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüngelber Fluorescenz. — Überführung in Küpenfarbstoffe durch Kondensation mit 1.2-Diamino-anthrachinon und 2.3-Diamino-anthrachinon: SCH.

$HO_2C\cdot$ … O

3. ***Benzanthron-carbonsäure-(Bz 2)*** $C_{18}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-[2-Carboxy-phenyl]-naphthalin-carbonsäure-(3) durch Einw. von konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in Benzol, Abdestillieren des Benzols und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff bei 60° (SCHAARSCHMIDT, *B.* **50**, 300). Beim Erhitzen von 1-Phenyl-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid mit 91%iger Schwefelsäure auf 155° (SCH., KORTEN, *B.* **51**, 1079). Beim Erhitzen von 3.4-Benzo-fluorenon-carbonsäure-(1) (S. 381) mit konz. Schwefelsäure (SCH., K., *B.* **51**, 1076). Vgl. a. Bildung des Amids (s. u.). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 347°. — Liefert bei aufeinanderfolgender Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid in Benzol Bz2-Benzoyl-benzanthron (SCH., *B.* **50**, 301).

CO_2H … O

Amid $C_{18}H_{11}O_2N = C_{17}H_9O \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Neben 3.4-Benzo-fluorenon-carbonsäure-(1) beim Erhitzen von 1-Phenyl-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)-imid mit konz. Schwefelsäure auf 130° (SCHAARSCHMIDT, KORTEN, *B.* **51**, 1082). — Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 306°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Fluorescenz.

2. α-Oxo-4′-phenyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-[4-Phenyl-benzoyl]-benzoesäure, 4′-Phenyl-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{20}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (*S. 786*). *B.* Durch Erhitzen von Diphenyl mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbad (SCHOLL, NEOVIUS, *B.* **44**, 1078). — Krystalle (aus Eisessig). F: 225—226° (SCH., N.). — Gibt beim Erhitzen für sich auf 340°, mit Aluminiumchlorid auf 150—160°, mit Benzolsulfonsäure auf 210°, mit Phosphorpentachlorid auf 200—210° oder mit Zinkchlorid auf 280° bis 285° 2-Phenyl-anthrachinon (SCH., N., *B.* **44**, 1079); beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol auf 105—108° erhält man wenig 2-Phenyl-anthrachinon und ein hellbraunes Produkt der ungefähren Zusammensetzung $C_{60}H_{38}O_7$ (SCH., N., *B.* **44**, 1079 Anm. 2). Gibt bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei 135° 4′-Phenyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), bei 140—145° 2-Phenyl-9.10-dihydro-anthracen (SCH., N., *B.* **44**, 1081). — **Natriumsalz.** Krystalle (SCH., N., *B.* **44**, 1079). Schmeckt erst bitter, dann stark süß (COHN, *P. C. H.* **55**, 742).

3. Oxo-carbonsäuren $C_{22}H_{18}O_3$.

1. ***a-Phenacyl-diphenylmethan-carbonsäure-(4), β-Phenyl-β-[4-carboxy-phenyl]-propiophenon*** $C_{22}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht aus ω-[4-Carbäthoxy-benzal]-acetophenon und Phenylmagnesiumjodid in Äther; man verseift durch kurzes Kochen mit 10%iger alkoholischer Kalilauge (MAC LEAN, WIDDOWS, *Soc.* **105**, 2172, 2173). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 184—185°. — Natriumsalz. Nadeln. F: 124—125°. Schwer löslich. — $AgC_{22}H_{17}O_3$.

Semicarbazon $C_{23}H_{21}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. Krystalle (aus Aceton). F: 220—221° (Zers.) (MAC LEAN, WIDDOWS, *Soc.* **105**, 2173). Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Äther.

2. ***a-Oxo-2-methyl-5-p-tolyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2'), 4.4'-Dimethyl-3-[2-carboxy-benzoyl]-diphenyl, 2-[4.4'-Dimethyl-diphenyl-carboyl-(3)]-benzoesäure, 2-Methyl-5-p-tolyl-benzophenon-carbonsäure-(2')*** $C_{22}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p.p-Ditolyl und Phthalsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbad (SCHOLL, SEER, *B.* **44**, 1095; S., *M.* **33**, 543). — Prismen (aus Chloroform + Ligroin). F: 177—179° (SCH., S.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin (SCH., S.). — Liefert beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 140—150° eine Verbindung $C_{22}H_{16}O_2$ (s. u.) (SCH., S., *B.* **44**, 1096). Gibt beim Kochen mit Zinkstaub, Natronlauge und ammoniakalischer Kupfersulfat-Lösung 2-Methyl-5-p-tolyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2') (S.). Wird durch konz. Schwefelsäure bei 80° in ein Anthrachinonderivat übergeführt und zugleich sulfuriert (SCH., S.). — Natriumsalz. Blättchen (SCH., S.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Alkohol + Äther. — Kaliumsalz. Nadeln (SCH., S.).

$\cdot CO_2H$

CO

$CH_3 \cdot \quad \cdot \quad \cdot CH_3$

Verbindung $C_{22}H_{16}O_2$ („p-Ditolylenphthalid"). *B.* Durch Erhitzen von 2-Methyl-5-p-tolyl-benzophenon-carbonsäure-(2') mit Zinkchlorid auf 140—150° (SCHOLL, SEER, *B.* **44**, 1096). — Nadeln (aus Alkohol). F: 225—226°. Leicht löslich in Aceton und Benzol. — Unlöslich in wäßr. Alkalilaugen, leicht löslich in alkoh. Kalilauge unter Hydrolyse. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe; bei 200—210° erfolgt Sulfurierung und Farbumschlag nach Schwarzviolett.

4. Oxo-carbonsäuren $C_{23}H_{20}O_3$.

1. ***δ-Oxo-a.β.δ-triphenyl-butan-a-carbonsäure, δ-Oxo-a.β.δ-triphenyl-n-valeriansäure, a.β-Diphenyl-γ-benzoyl-buttersäure*** $C_{23}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ *(S. 787).* Das im *Hptw.* beschriebene Präparat von BORSCHE (*B.* **42**, 4497) ist ein Gemisch von zwei Stereoisomeren (s. u.) (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **97**, 275).

a) ***Höherschmelzende δ-Oxo-a.β.δ-triphenyl-n-valeriansäure*** $C_{23}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Der Methylester entsteht im Gemisch mit dem Methylester der niedrigerschmelzenden Säure aus Benzalacetophenon und Phenylessigsäuremethylester bei Gegenwart von Natriummethylat in Methanol bei 40°; man verseift das Estergemisch mit alkoh. Kalilauge und trennt die Säuren durch Auskochen mit Chloroform, in dem die höherschmelzende Säure schwer löslich ist (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **97**, 275, 276). Aus der niedrigerschmelzenden Säure bei längerem Erhitzen auf 200—220° (M.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 260—261°. Schwer löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Methylester $C_{24}H_{22}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* s. o. — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 177—178° (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **97**, 276).

b) ***Niedrigerschmelzende δ-Oxo-a.β.δ-triphenyl-n-valeriansäure*** $C_{23}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation der niedrigerschmelzenden δ-Oxy-a.β.δ-triphenyl-n-valeriansäure mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung oder mit Chromsäure in Eisessig (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **97**, 272, 274). Bildung des Methylesters s. o. bei der höherschmelzenden Säure. — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Eisessig) oder Nadeln mit $1^1/_2$ $CHCl_3$ (aus Chloroform), die bei schwachem Erwärmen chloroformfrei werden und dann bei 186—187° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol, Chloroform und Äther, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff. — Geht beim Erhitzen auf 200° bis 220° teilweise in die höherschmelzende Säure über. — Natriumsalz. Nadeln. Schwer löslich in Natronlauge.

Methylester $C_{24}H_{22}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 157—158° (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **97**, 273). Sehr wenig löslich in Alkohol.

2. *δ-Oxo-β.γ.δ-triphenyl-butan-α-carbonsäure, δ-Oxo-β.γ.δ-triphenyl-n-valeriansäure, β.γ-Diphenyl-γ-benzoyl-buttersäure, β-Phenyl-β-desyl-propionsäure* $C_{23}H_{20}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

a) Höherschmelzende Form. Diese Konstitution kommt der im *Hptw. (Bd. VII, S. 850)* aufgeführten β-Dehydroamarsäure zu (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **97**, 238). — *B.* Aus β-Phenyl-β-desyl-propionaldehyd durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig bei 70° oder mit konz. Salpetersäure in heißem Eisessig (M., *J. pr.* [2] **97**, 238). Aus β-Phenyl-β-desyl-isobernsteinsäuredimethylester bei 2-tägigem Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,53) und Eisessig (M., *J. pr.* [2] **97**, 239). — Krystallpulver (aus Eisessig). F: 240—241°. Fast unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln außer Eisessig. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in verd. Natronlauge β-Amarsäure (S. 171) (M., *J. pr.* [2] **97**, 243).

b) Niedrigerschmelzende Form. Diese Konstitution kommt der im *Hptw. (Bd. VII, S. 850)* aufgeführten α-Dehydroamarsäure zu (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **97**, 245). — *B.* Bei der Oxydation von γ-Amarsäurelacton (Syst. No. 2471) mit Chromsäure in Eisessig (M.). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 173° und geht dabei in die höherschmelzende Form über. Leichter löslich als die höherschmelzende Form.

3. *2-Phenyl-4-[δ-phenyl-α.γ-butadienyl]-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)* $C_{23}H_{20}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot CH(C_6H_5)\diagdown \\ \diagdown CH\text{———}CO\diagup\end{matrix}CH\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{25}H_{24}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5O(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzalcinnamal-aceton und Acetessigester in Gegenwart von Piperidin in siedendem Alkohol (BORSCHE, *A.* **375**, 180). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 145°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

n) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_3$.

1. 9-[2-Carboxy-benzoyl]-fluoren, 2-[Fluoren-carboyl-(9)]-benzoesäure

$C_{21}H_{14}O_3 = \begin{matrix}C_6H_4\diagdown \\ | \\ C_6H_4\diagup\end{matrix}CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 3-Fluorenyliden-phthalid mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (WISLICENUS, NEBER, *A.* **418**, 290). — Prismen (aus verd. Alkohol, Benzol oder Äther). Färbt sich bei 170—180° gelb, schmilzt bei 188—189°, zersetzt sich bei 190°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, ziemlich leicht in heißem Alkohol und Benzol. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Erwärmen mit Acetanhydrid 3-Fluorenyliden-phthalid. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung erhält man die Ketonform des Äthylesters (s. u.) und 3-Fluorenyliden-phthalid. — $K_2C_{21}H_{12}O_3$. Gelb. Leicht löslich in Wasser.

Äthylester $C_{23}H_{18}O_3 = C_{13}H_9\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_{13}H_8:C(OH)\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$.

a) Ketonform („β-Form"). *B.* Beim Leiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung der freien Säure (WISLICENUS, NEBER, *A.* **418**, 291). Aus der Enolform beim Aufbewahren, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat auf 160° oder beim Kochen mit Alkohol (W., N., *A.* **418**, 285). — Blättchen (aus Alkohol), Prismen (aus Äther beim Verdunsten). F: 140—141°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol, Äther und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. Unlöslich in kalten wäßrigen Alkalilaugen. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Natronlauge die Natriumverbindung der Enolform. Addiert in Alkohol und in Chloroform kein Brom. Gibt beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat auf 230° 3-Fluorenyliden-phthalid.

b) Enolform („α-Form"). *B.* Die Natriumverbindung entsteht beim Erhitzen von Phthalsäurediäthylester, Fluoren und Natrium auf dem Wasserbad; man erhält die freie Enolform durch Einleiten von CO_2 in die wäßr. Lösung oder durch Ansäuern der wäßr. Lösung mit verd. Salzsäure (WISLICENUS, NEBER, *A.* **418**, 280, 282). Die Natriumverbindung entsteht ferner beim Kochen der Ketonform mit alkoh. Natronlauge (W., N., *A.* **418**, 286). — Gelbliche Prismen (aus Äther + Alkohol beim Verdunsten). F: 217—218°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, löslich in Äther und Benzol, sehr wenig löslich in Petroläther. Löslich in Alkalilaugen. — Geht beim Aufbewahren, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat auf 160° oder beim Kochen mit Alkohol in die Ketonform über. Entfärbt alkoh. Bromlösung sofort. Liefert beim Erwärmen mit Brom und etwas Phosphorpentabromid in Chloroform 9-Brom-9-[2-carbäthoxy-benzoyl]-fluoren. Wird durch Kochen mit alkoh. Kalilauge nicht verseift; beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf 150° im Rohr entstehen Phthalsäure und Fluoren. Gibt mit alkoh. Ammoniak bei 145° im Rohr Phthalsäurediamid und Fluoren, mit Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol Phthalsäuredihydrazid und Fluoren. — Gibt

keine Eisenchlorid-Reaktion. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe. — $NaC_{23}H_{17}O_3 + 5H_2O$. Schwach gelbliche Nadeln (aus Wasser). Wird im Vakuum wasserfrei und ist dann farblos. Das wasserfreie Salz verändert sich bis 250° nicht. Leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser, schwer in Benzol und in kaltem Wasser, fast unlöslich in Äther. — $Cu(C_{23}H_{17}O_3)_2$ (?). Grüne Blättchen (aus Benzol). — $Cu(C_{23}H_{17}O_3)_2 + H_2O$. Blaugrüne Nadeln. F: ca. 180°. Sehr wenig löslich in Alkohol, löslich in heißem Benzol und Toluol mit dunkelgrüner Farbe.

Hydrazid $C_{21}H_{16}O_2N_2 = C_{13}H_9 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Fluorenyliden-phthalid beim Schütteln mit Hydrazinhydrat in Alkohol (WISLICENUS, NEBER, *A.* **418**, 291). — Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt bei langsamem Erhitzen erst oberhalb 200°; schmilzt beim Eintauchen in ein auf 190° erhitztes Bad unter Zersetzung und erstarrt sofort wieder. — Gibt beim Erhitzen auf 220° 1-Fluorenyl-phthalazon-(4).

9 - Brom - 9 - [2 - carbäthoxy - benzoyl] - fluoren $C_{23}H_{17}O_3Br = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > CBr \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Enolform des 2-[Fluoren-carboyl-(9)]-benzoesäureäthylesters und Brom in Gegenwart von etwas Phosphorpentabromid in heißem Chloroform (WISLICENUS, NEBER, *A.* **418**, 284). — Prismen (aus Alkohol). F: 190—191°.

2. Oxo-carbonsäuren $C_{22}H_{16}O_3$.

1. ***9-Phenacyl-fluoren-carbonsäure-(9), a.a-Diphenylen-β-benzoyl-propionsäure*** $C_{22}H_{16}O_3 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Äthylester $C_{24}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_{13}H_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung oder Kaliumverbindung des Fluoren-carbonsäure-(9)-äthylesters und ω-Bromacetophenon in Alkohol-Äther-Gemisch bei ca. 80° (WISLICENUS, MOCKER, *B.* **46**, 2791). — Prismen (aus Alkohol). F: 123—124°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther. Gibt bei Einw. von alkoh. Natronlauge 9-Phenacyl-fluoren. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird bei ca. 200° grünlichbraun.

2. ***9-Benzyl-fluoren-oxalylsäure-(9), [9-Benzyl-fluorenyl-(9)]-glyoxylsäure*** $C_{22}H_{16}O_3 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{24}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_{13}H_8 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Fluorenyl-(9)-glyoxylsäureäthylester durch aufeinanderfolgende Umsetzung mit Natriumäthylat-Lösung und Benzylchlorid (WISLICENUS, MOCKER, *B.* **46**, 2785). — Prismen (aus Alkohol). F: 106° bis 107°. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Natronlauge 9-Benzyl-fluoren.

3. β-Phenyl-β-[anthron-(9)-yl-(10)]-propionsäure $C_{23}H_{18}O_3$ = $OC < \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} > CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

B. Bei mehrtägigem Kochen von β-Phenyl-β-[anthron-(9)-yl-(10)]-isobernsteinsäuredimethylester mit Eisessig und 30%iger Schwefelsäure (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **97**, 285). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 195—197°, zersetzt sich bei langsamem Erhitzen.

4. ζ-Oxo-β.δ.ζ-triphenyl-α-hexylen-α-carbonsäure $C_{25}H_{22}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2H$.

B. Neben 1.3-Diphenyl-cyclohexen-(3)-on-(5) aus Benzalacetophenon und Benzoylaceton in siedender wäßr.-alkoholischer Natronlauge (SCHOLTZ, *Ar.* **254**, 565). — Stäbchen (aus Alkohol). Verändert sich von 180° an, schmilzt bei 202° (Zers.). — Reagiert nicht mit Hydroxylamin, Semicarbazid und Phenylhydrazin. — Natriumsalz. Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

o) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_3$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{22}H_{14}O_3$.

1. ***9-[2-Carboxy-benzoyl]-anthracen, 2-[Anthracen-carboyl-(9)]-benzoesäure*** $C_{22}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 790)*. *B.* Zur Bildung aus Phthalsäureanhydrid, Anthracen und Aluminiumchlorid in Benzol vgl. HELLER, *B.* **45**, 669. — Citronengelbe, benzolhaltige Prismen (aus Benzol); verwittert an der Luft. F: 242—243° (H.). —

CO_2H
$\cdot CO \cdot$

Gibt mit konz. Schwefelsäure unter Bildung von Anthracen und SO_2 eine grüne Färbung (H.). — Natriumsalz. Schmeckt erst brennend bitter, dann sehr schwach süß (COHN, *P. C. H.* 55, 742). — Kaliumsalz. Hellgelbe Blättchen (aus Wasser) (H.).

2. *x-[2-Carboxy-benzoyl]-phenanthren, 2-[Phenanthren-carboyl-(x)]-benzoesäure* $C_{22}H_{14}O_3 = C_{14}H_9 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (*vgl. S. 790*). *B.* Aus Phenanthren, Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Benzol (HELLER, *B.* 45, 670). — Amorph. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin.

2. **α.δ-Diphenyl-γ-p-toluyl-α.γ-butadien-β-carbonsäure, α.β-Dibenzal-β-p-toluyl-propionsäure** $C_{25}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Benzaldehyd und Natriumäthylat-Lösung auf 5-Oxo-2-p-tolyl-4-benzal-4.5-dihydro-furan (BORSCHE, *B.* 47, 1117). — Prismen (aus Methanol). F: 184—185°.

p) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-32}O_3$.

1. **1-[2-Carboxy-phenyl]-3-benzoyl-naphthalin, 2-[3-Benzoyl-naphthyl-(1)]-benzoesäure** $C_{24}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man setzt 3.4-Benzo-fluorenon-carbonsäure-(1)-chlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid um und verschmilzt das Reaktionsprodukt bei 230—235° mit Kali (SCHAARSCHMIDT, *B.* 50, 299, 302; vgl. *B.* 48, 1829). — Krystalle (aus Eisessig oder Nitrobenzol). F: 280—282°. Sehr leicht löslich.

[Formel: Phenyl-CO_2H an Naphthalin mit $CO \cdot C_6H_5$]

2. **2-Phenyl-1-benzyl-4-styryl-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)** $C_{28}H_{24}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CH(C_6H_5)}{CH \text{———} CO}>C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{30}H_{28}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4O(C_6H_5)(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Umsetzung von 2-Phenyl-4-styryl-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester mit Natriumäthylat-Lösung und Benzylchlorid (BORSCHE, *A.* 375, 165). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 128—129°. — Verharzt teilweise beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung.

q) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-34}O_3$.

δ-Oxo-α.α.β.δ-tetraphenyl-butan-α-carbonsäure, δ-Oxo-α.α.β.δ-tetraphenyl-n-valeriansäure, α.α.β-Triphenyl-γ-benzoyl-buttersäure $C_{29}H_{24}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von äthylalkoholischer Kalilauge auf das Lacton der Enolform [3.3.4.6-Tetraphenyl-3.4-dihydro-pyron-(2), Syst. No. 2473] in der Kälte (STAUDINGER, ENDLE, *A.* 401, 272). — Krystalle mit ca. 1 Mol $CH_3 \cdot OH$ (aus Methanol). F: 112—113°; wird bei 95° methanolfrei und schmilzt dann bei 145—147°. — Zerfällt beim Erhitzen auf 250° unter 11 mm Druck oder bei der Einw. von konzentrierter alkoh. Kalilauge in Benzalacetophenon und Diphenylessigsäure.

Methylester $C_{30}H_{26}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.3.4.6-Tetraphenyl-3.4-dihydro-pyron-(2) (Syst. No. 2473) durch Einw. von methylalkoholischer Kalilauge erst in der Kälte, dann auf dem Wasserbad (STAUDINGER, ENDLE, *A.* 401, 274). — Krystalle (aus Methanol + Aceton). F: 135—136°. — Gibt beim Erhitzen auf 210—220° unter vermindertem Druck Benzalacetophenon und Diphenylessigsäuremethylester. Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge Benzalacetophenon und Diphenylessigsäure. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 150—152°.

Oxim des Methylesters $C_{30}H_{27}O_3N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Methanol). F: 197—198° (STAUDINGER, ENDLE, *A.* 401, 274).

2. Oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_4$.

1. **Cyclopentandion-(2.3 oder 3.4)-carbonsäure-(1)** $C_6H_6O_4 =$ $\genfrac{}{}{0pt}{}{OC \cdot CO}{H_2C \cdot CH_2}>CH \cdot CO_2H$ oder $\genfrac{}{}{0pt}{}{OC \cdot CH_2}{OC \cdot CH_2}>CH \cdot CO_2H$ bezw. Enolformen. *B.* Aus Cyclopentan-

dion-(4.5)-tricarbonsäure-(1.2.3)-triäthylester durch längeres Kochen mit verd. Salzsäure (GAULT, *C. r.* **150**, 1343). — Krystalle. F: 137°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Essigester, unlöslich in Benzol und Petroläther. — Verhält sich gegen Phenolphthalein wie eine zweibasische Säure. Entfärbt Permanganat-Lösung sofort in der Kälte. Reduziert ammoniakalische Silberlösung. — Gibt mit Eisenchlorid eine schwache rote Färbung. — Liefert ein hygroskopisches Disemicarbazon und ein bei 220° (Zers.) schmelzendes Bis-phenylhydrazon.

2. Oxo-carbonsäuren $C_7H_8O_4$.

1. ***Cyclopentanon-(2)-oxalylsäure-(1), 2.a-Dioxo-cyclopentylessigsäure, 2-Oxo-cyclopentylglyoxylsäure*** $C_7H_8O_4$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CO \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix}$>CH·CO·$CO_2H$ bezw. Enolformen.

Äthylester $C_9H_{12}O_4 = C_5H_7O\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 793). B.* Zur Bildung aus Cyclopentanon und Oxalester vgl. RUHEMANN, *Soc.* **101**, 1732. — Nadeln. F: 26—27°. Kp_{15}: 152—153°. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine tiefrote Färbung.

2. ***1.3-Dimethyl-cyclobutandion-(2.4)-carbonsäure-(1)*** bezw. ***1.3-Dimethyl-cyclobuten-(2)-ol-(2)-on-(4)-carbonsäure-(1)*** $C_7H_8O_4$ = $CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C(CH_3)\cdot CO_2H$ bezw. $CH_3\cdot C\lessgtr\begin{matrix}C(OH)\\CO\end{matrix}>C(CH_3)\cdot CO_2H$.

Methylester $C_8H_{10}O_4 = (CH_3)_2C_4HO_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus a.a'-Dimethyl-aceton-a.a'-dicarbonsäuredimethylester durch Einw. von Schwefelsäuremonohydrat in der Kälte (SCHROETER, *B.* **49**, 2713). — Krystalle (aus Methanol). F: 156—157°. Sublimiert beim Erhitzen im Hochvakuum zum Teil unzersetzt. — Löslich in Alkalicarbonat-Lösungen. Verhält sich gegen Phenolphthalein wie eine einbasische Säure. Gibt bei längerem Kochen mit Wassser a-Propionyl-propionsäuremethylester (SCH., *B.* **49**, 2719). Beim Erwärmen mit Barytwasser erhält man 1.3-Dimethyl-cyclobutandion-(2.4) und wenig Diäthylketon (SCH., *B.* **49**, 2733). Bei der Einw. von Hydroxylamin entsteht 4-Methyl-isoxazolon-(5)-[a-propionsäure]-(3)-hydroxylamid $\begin{matrix} O\text{———}N \\ OC\cdot CH(CH_3) \end{matrix}$>C·CH($CH_3$)·CO·NH·OH(?) (SCH., *B.* **49**, 2722). Durch Umsetzung mit Chlorameisensäuremethylester in Gegenwart von Pyridin in Äther oder durch Einw. von Chlorameisensäuremethylester auf die Natriumverbindung in Benzol erhält man eine Verbindung $C_{10}H_{12}O_6$ (s. u.) (SCH., *B.* **49**, 2728). — $NaC_8H_9O_4$ (SCH., *B.* **49**, 2728).

Verbindung $C_{10}H_{12}O_6$. Wurde von SCHROETER (*B.* **49**, 2727) als 1.3-Dimethyl-cyclobutandion-(2.4)-dicarbonsäure-(1.3)-dimethylester angesehen; vgl. indessen DIECKMANN, WITTMANN, *B.* **55**, 3331; SCH., *B.* **59**, 978; vgl. a. STAUDINGER, *B.* **53**, 1091 Anm. 1. — *B.* Durch Einw. von Chlorameisensäuremethylester auf 1.3-Dimethyl-cyclobutandion-(2.4)-carbonsäure-(1)-methylester bei Gegenwart von Pyridin in Äther oder auf die Natriumverbindung des 1.3-Dimethyl-cyclobutandion-(2.4)-carbonsäure-(1)-methylesters in Benzol (SCH., *B.* **49**, 2728). — Krystalle (aus Petroläther). F: 52—53°; Kp_{10}: 170—171°; Kp_{14}: 180° (SCH.). — Wird durch siedendes Wasser nicht wesentlich verändert (SCH., *B.* **49**, 2729). Gibt mit Brom in Schwefelkohlenstoff eine Verbindung $C_9H_9O_6Br$ (Krystalle aus Benzol, F: 158—160°), die sich durch Einw. von Alkohol leicht zersetzt (SCH., *B.* **49**, 2730). Liefert bei Einw. von Natriummethylat-Lösung 1.3-Dimethyl-cyclobutandion-(2.4)-carbonsäure-(1)-methylester zurück (SCH., *B.* **49**, 2729).

Äthylester $C_9H_{12}O_4 = (CH_3)_2C_4HO_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 793). B.* Zur Bildung aus a.a'-Dimethyl-aceton-a.a'-dicarbonsäurediäthylester und Schwefelsäuremonohydrat vgl. SCHROETER, *B.* **49**, 2715. — Gibt beim Erwärmen mit Barytwasser 1.3-Dimethyl-cyclobutandion-(2.4) (SCH., *B.* **49**, 2734). Liefert bei der Einw. von Hydrazinhydrat ohne Lösungsmittel 4-Methyl-pyrazolon-(5)-[a-propionsäure]-(3)-hydrazid, in methylalkoholischer Lösung das Azin des a.a'-Dimethyl-aceton-a.a'-dicarbonsäure-äthylester-hydrazids (SCH., *B.* **49**, 2721). Beim Erwärmen der Natriumverbindung mit Chlorameisensäureäthylester in Benzol entsteht eine Verbindung $C_{12}H_{16}O_6$ (s. u.) (SCH., *B.* **49**, 2725). Bei der Einw. von p-Nitro-benzoldiazoniumdiacetat auf die Lösung in verd. Natronlauge erhält man 3-[4-Nitro-benzolazo]-1.3-dimethyl-cyclobutandion-(2.4)-carbonsäure-(1)-äthylester (SCH., *B.* **49**, 2724).

Verbindung $C_{12}H_{16}O_6$. Wurde von SCHROETER (*B.* **49**, 2725) als 1.3-Dimethyl-cyclobutandion-(2.4)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester angesehen; vgl. indessen DIECKMANN, WITTMANN, *B.* **55**, 3331; SCH., *B.* **59**, 978; vgl. a. STAUDINGER, *B.* **53**, 1091 Anm. 1. — *B.* Durch Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf die Natriumverbindung des 1.3-Dimethyl-cyclo-

butandion-(2.4)-carbonsäure-(1)-äthylesters in Benzol (SCH., B. 49, 2725). — Öl. $Kp_{0,1}$: 148° (SCH.).

3. 1-Methyl-cyclopentanon-(4)-oxalylsäure-(3), 5.α-Dioxo-3-methyl-cyclopentylessigsäure, 5-Oxo-3-methyl-cyclopentylglyoxylsäure $C_8H_{10}O_4$
$CH_3\cdot HC\cdot CH_2\diagdown$ / H_2C—$CO\diagup$ $CH\cdot CO\cdot CO_2H$ bezw. Enolformen.

Äthylester $C_{10}H_{14}O_4 = CH_3\cdot C_5H_6O\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclopentanon-(3) und Oxalsäurediäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat in Äther (RUHEMANN, *Soc.* 101, 1733). — Gelbliches Öl. Kp_{14}: 150°. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine tiefrote Färbung.

4. Oxo-carbonsäuren $C_9H_{12}O_4$.

1. ***Cycloheptanon-(2)-oxalylsäure-(1), 2.α-Dioxo-cycloheptylessigsäure, 2-Oxo-cycloheptylglyoxylsäure*** $C_9H_{12}O_4$ = $H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\diagdown$ / $H_2C\cdot CH_2$—$CO\diagup$ $CH\cdot CO\cdot CO_2H$ bezw. Enolformen.

Äthylester $C_{11}H_{16}O_4 = C_7H_{11}O\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cycloheptanon und Oxalsäurediäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol (KÖTZ, MEYER, *J. pr.* [2] 88, 266). — Kp_{13}: 146—148°. — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine rote Färbung.

2. ***1.1-Dimethyl-cyclohexandion-(3.5)-carbonsäure-(2), Dimethyl-dihydroresorcylsäure*** $C_9H_{12}O_4$ = $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \text{---} CO}{CH_2\cdot C(CH_3)_2}>CH\cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen.

Äthylester $C_{11}H_{16}O_4 = (CH_3)_2C_6H_5O_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 795)*. *B.* In geringer Menge durch Erhitzen von β.β-Dimethyl-acrylsäureäthylester mit 2 Mol Natriumacetessigester in Alkohol oder Äther unter Druck (SCHEIBER, MEISEL, *B.* 48, 264).

3. ***1.1.5(oder 1.2.2)-Trimethyl-cyclopentandion-(3.4 oder 4.5)-carbonsäure-(2 oder 1)*** $C_9H_{12}O_4$ = OC — CO / $CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3)_2\diagup$ $CH\cdot CO_2H$ oder OC — CO / $H_2C\cdot C(CH_3)_2\diagup$ $C(CH_3)\cdot CO_2H$.
B. Aus Diketocamphersäuredimethylester durch aufeinanderfolgende Einw. von Kalilauge und Salzsäure (BLANC, THORPE, *Soc.* 99, 2011; *Bl.* [4] 9, 1068). — Nadeln (aus Wasser). F: 146° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen auf 160° 1.1.2-Trimethyl-cyclopentandion-(3.4).

4. ***1.3-Diäthyl-cyclobutandion-(2.4)-carbonsäure-(1)*** bezw. ***1.3-Diäthyl-cyclobuten-(2)-ol-(2)-on-(4)-carbonsäure-(1)*** $C_9H_{12}O_4$ =
$C_2H_5\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C(C_2H_5)\cdot CO_2H$ bezw. $C_2H_5\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{CO}>C(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

Methylester $C_{10}H_{14}O_4 = (C_2H_5)_2C_4HO_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α.α'-Diäthyl-aceton-α.α'-dicarbonsäuredimethylester und Schwefelsäuremonohydrat in der Kälte (SCHROETER, *B.* 49, 2717). — Krystalle (aus Essigester). F: 113,5—116°.

Äthylester $C_{11}H_{16}O_4 = (C_2H_5)_2C_4HO_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α.α'-Diäthyl-aceton-α.α'-dicarbonsäurediäthylester und Schwefelsäuremonohydrat in der Kälte (SCHROETER, *B.* 49, 2716). — Nadeln (aus Ligroin oder Essigester). F: 101,5—102,5°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther und heißem Wasser. — Verhält sich gegen Phenolphthalein wie eine einbasische Säure. Liefert bei der Destillation im Hochvakuum α.α'-Diäthyl-aceton-α.α'-dicarbonsäurediäthylester (SCH., *B.* 49, 2723). Beim Erwärmen mit Barytwasser entsteht 1.3-Diäthyl-cyclobutandion-(2.4) (SCH., *B.* 49, 2736). Gibt beim Kochen mit Natriumäthylat und Äthyljodid in Alkohol α.α.α'-Triäthyl-aceton-α.α'-dicarbonsäurediäthylester (SCH., *B.* 49, 2720). Liefert mit Chlorameisensäureäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat in heißem Toluol oder in Gegenwart von Pyridin in kaltem Äther eine Verbindung $C_{14}H_{20}O_6$ (s. u.) (SCH., *B.* 49, 2726).

Verbindung $C_{14}H_{20}O_6$. Wurde von SCHROETER (*B.* 49, 2726) als 1.3-Diäthyl-cyclobutandion-(2.4)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester angesehen; vgl. indessen DIECKMANN, WITTMANN, *B.* 55, 3331; SCH., *B.* 59, 978; vgl. a. STAUDINGER, *B.* 53, 1091 Anm. 1. — *B.* Durch Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf 1.3-Diäthyl-cyclobutandion-(2.4)-carbonsäure-(1)-äthylester in Gegenwart von Natriumäthylat in heißem Toluol oder in Gegenwart von Pyridin in Äther in der Kälte (SCH., *B.* 49, 2726). — Kp_1: 162—163° (SCH.). — Gibt mit Brom in

Schwefelkohlenstoff eine Verbindung $C_{12}H_{15}O_6Br$ (Krystalle aus Schwefelkohlenstoff; F: 41,5° bis 42,5°; leicht löslich in Äther und Chloroform) (SCH., *B.* **49**, 2732). Liefert bei Einw. von Natriumäthylat-Lösung 1.3-Diäthyl-cyclobutandion-(2.4)-carbonsäure-(1)-äthylester zurück (SCH., *B.* **49**, 2727).

5. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{14}O_4$.

1. ***1-Methyl-2-acetyl-cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(4)***, 1-Methyl-2-äthylon-cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(4) $C_{10}H_{14}O_4$ = $CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\\CH_2\text{———}CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{12}H_{18}O_4 = (CH_3)(CH_3\cdot CO)C_6H_7O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 795)*. Die so formulierte Verbindung von SSOLONINA (Ж. **36**, 955; *C.* **1905** I, 144) ist wahrscheinlich identisch mit 2.6-Dimethyl-5.6-dihydro-pyran-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 2573), den FARGHER, PERKIN (*Soc.* **105**, 1357) auf dem gleichen Wege erhalten haben.

2. ***1.2.2-Trimethyl-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1), Trimethyldihydroresorcylsäure*** $C_{10}H_{14}O_4 = OC<\begin{matrix}CH_2\cdot C(CH_3)_2\\CH_2\text{———}CO\end{matrix}>C(CH_3)\cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Man verseift den Äthylester mit alkoh. Kalilauge und säuert in der Kälte mit verd. Schwefelsäure an (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **99**, 1106; vgl. C., *Soc.* **79**, 143). — F: 116° (Zers.). — Zerfällt schon beim Erwärmen in Lösung in Trimethyldihydroresorcin und Kohlendioxyd.

Äthylester $C_{12}H_{18}O_4 = (CH_3)_3C_6H_4O_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 795)*. F: 93—94° (USPENSKI, Ж. **47**, 743; *C.* **1916** I, 935). Schwer löslich in Benzol.

6. Oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{22}O_4$.

1. ***Dioxo-carbonsäure*** $C_{14}H_{22}O_4 = C_{13}H_{21}O_2\cdot CO_2H$ ***aus Selinen.*** *B.* Aus regeneriertem Selinen (Ergw. Bd. V, S. 218), in geringer Menge auch aus natürlichem Selinen durch Oxydation mit Ozon in Eisessig (SEMMLER, RISSE, *B.* **45**, 3729, 3730). — Liefert bei der Oxydation mit alkal. Bromlösung eine Tricarbonsäure $C_{12}H_{18}O_6$ (Ergw. Bd. IX, S. 427) (S., R., *B.* **46**, 602).

Methylester $C_{15}H_{24}O_4 = C_{13}H_{21}O_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz der Säure (s. o.) (SEMMLER, RISSE, *B.* **45**, 3730). — Kp_{11}: 185—190°. D^{20}: 1,0635. n_D: 1,4789. α_D: +4° 24′.

2. ***Dioxo-carbonsäure*** $C_{14}H_{22}O_4 = C_{13}H_{21}O_2\cdot CO_2H$ ***aus Caryophyllen.*** *B.* Neben anderen Produkten bei der Zersetzung von Caryophyllenozonid (aus Rohcaryophyllen) (Ergw. Bd. V, S. 221) mit Eisessig bei 95—110° (SEMMLER, MAYER, *B.* **44**, 3668). Aus der Trioxo-Verbindung $C_{14}H_{22}O_3$ aus Caryophyllen (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 472) durch Oxydation mit Permanganat in Aceton (S., M., *B.* **44**, 3677). — Gelbes zähes Öl. $Kp_{11,5}$: 229° bis 232°. D^{20}: 1,0830. n_D^{20}: 1,4804. α_D^{20}: +41°. — Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure auf dem Wasserbad Caryophyllensäure (Ergw. Bd. IX, S. 321), Bernsteinsäure und Bernsteinsäureanhydrid. Reagiert mit Semicarbazid unter Bildung eines bei ca. 120° (Zers.) nach vorherigem Sintern schmelzenden Produktes, das in Essigester löslich, in Methanol, Alkohol und Aceton ziemlich leicht löslich, in Äther und Petroläther sehr wenig löslich ist. — Silbersalz. Bräunt sich bei 130°; F: ca. 145°; löslich in Benzol.

Methylester $C_{15}H_{24}O_4 = C_{13}H_{21}O_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure (s. o.) durch Einw. von Methyljodid (SEMMLER, MAYER, *B.* **44**, 3668). — Nach Thymian riechende Flüssigkeit. Kp_{12}: 184—188°. D^{20}: 1,047. n_D: 1,4680. α_D^{20}: +38°.

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_4$.

1. 2-Methyl-cyclohexen-(1)-dion-(3.4)-carbonsäure-(1) $C_8H_8O_4$ = $OC<\begin{matrix}CH_2\text{—}CH_2\\CO\cdot C(CH_3)\end{matrix}>C\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{10}H_{12}O_4 = CH_3\cdot C_6H_4O_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das 3-Phenylhydrazon (Syst. No. 2049) entsteht beim Eingießen einer alkal. Lösung des HAGEMANNschen Esters (S. 300) in eine essigsaure Lösung von Benzoldiazoniumacetat (DIECKMANN, *B.* **45**, 2696).

2. 1.5-Dimethyl-cyclohexen-(4)-on-(3)-oxalylsäure-(2), [6-Oxo-2.4-dimethyl-cyclohexen-(4)-yl]-glyoxylsäure $C_{10}H_{12}O_4$ =
$CH_3\cdot C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\ CH\text{———}CO\end{smallmatrix}>CH\cdot CO\cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus dem Äthylester beim Erhitzen mit verd. Kalilauge (RUHEMANN, *Soc.* **101**, 1734). — Gelbe Prismen (aus Wasser). Erweicht bei 170°, F: 178° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, löslich in siedendem Wasser.

Äthylester $C_{12}H_{16}O_4 = (CH_3)_2C_6H_5O\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) und Oxalsäurediäthylester in Äther in Gegenwart von Natriumäthylat (RUHEMANN, *Soc.* **101**, 1734). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 132—133°. Leicht löslich in Alkohol. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine braune Färbung.

3. 6.6-Dimethyl-bicyclo-(1.1.3)-heptanon-(2)-oxalylsäure-(3), „Nopinonoxalsäure“ $C_{11}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel bezw. desmotrope Formen.

$$\begin{array}{l}HC-CO-CH\cdot CO\cdot CO_2H\\ \;|\diagdown CH_2\;\;|\\ (CH_3)_2C-CH-CH_2\end{array}$$

Äthylester $C_{13}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C_7H_7O\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Nopinon und Oxalsäurediäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat (KÖTZ, LEMIEN, *J. pr.* [2] **90**, 317). — Zähes gelbes Öl. Kp: 260—270°; Kp_{17}: 158—160°. — Geht bei mehrtägigem Erhitzen in Nopinoncarbonsäureäthylester (S. 303) über. Bei mehrtägigem Erhitzen der Natriumverbindung mit Methyljodid und etwas Alkohol und Verseifen des Reaktionsproduktes erhält man neben Nopinon wenig Methylnopinon. — Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine rote Färbung.

4. 1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2)-oxalylsäure-(3), Campheryl-(3)-glyoxylsäure, „Campheroxalsäure“ $C_{12}H_{16}O_4$, s. nebenstehende Formel oder desmotrope Formen.

$$\begin{array}{l}H_2C-C(CH_3)-CO\\ \;|\quad\; C(CH_3)_2\quad |\\ H_2C-CH\text{——}CH\cdot CO\cdot CO_2H\end{array}$$

Monothiosemicarbazon der Campheroxalsäure $C_{13}H_{19}O_3N_3S$ =
$C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ CH\cdot C(CO_2H):N\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2\end{smallmatrix}$ bezw. $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ C:C(CO_2H)\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Einw. von Thiosemicarbazid auf Campheroxalsäure in siedendem Alkohol (TINGLE, BATES, *Am. Soc.* **32**, 1501, 1508). — Weiße Flocken (aus Benzol). F: 148—149°. Beim Ansäuern der wäßr. Lösung des Natriumsalzes erhält man eine bei 120—125° schmelzende Modifikation. Die höherschmelzende Form geht beim Umkrystallisieren aus Wasser in die niedrigerschmelzende über; die niedrigerschmelzende Form wandelt sich bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, rasch beim Erhitzen für sich oder mit Benzol in die höherschmelzende Form um. 10 cm³ siedendes Benzol lösen ca. 2 g der niedrigerschmelzenden Form und ca. 0,5 g der höherschmelzenden Form; beide Modifikationen sind leicht löslich in Alkohol, Essigester, Aceton, Äther und Chloroform. — Geht bei Einw. von Essigsäureanhydrid in die Verbindung $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\quad NH\cdot NH\cdot CS\\ C\text{==}C\text{—}CO\text{—}NH\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 3889), bei Einw. von Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure in „Camphanopyrazolcarbonsäure“ $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C\cdot NH\cdot N\\ C\text{——}C\cdot CO_2H\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 3645) über. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine grünliche Färbung, die auf Zusatz von Äther verschwindet.

Campheroxalsäuremethylester $C_{13}H_{18}O_4 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ CH\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_3\end{smallmatrix}$ *(S. 800)*. *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat auf Campheroxalsäure in alkal. Lösung (TINGLE, BATES, *Am. Soc.* **32**, 1508). — Einw. von Dimethylsulfat und Natriumcarbonat bei 150—180°: T., B.

Monothiosemicarbazon des Campheroxalsäureäthylesters $C_{15}H_{23}O_3N_3S$ =
$C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ CH\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):N\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2\end{smallmatrix}$ bezw. $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ C:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Aus dem Monothiosemicarbazon der Campheroxalsäure durch Einw. von Alkohol und Chlorwasserstoff (TINGLE, BATES, *Am. Soc.* **32**, 1510). — Krystalle (aus Benzol). F: 150° bis 151°.

5. 1.3.4-Trimethyl-2-isopropyl-cyclopenten-(3)-on-(5)-oxalylsäure-(1), [5-Oxo-1.3.4-trimethyl-2-isopropyl-cyclopenten-(3)-yl]-glyoxylsäure, Methylisothujon-oxalsäure $C_{13}H_{18}O_4$ =

$CH_3 \cdot C$——$CH \cdot CH(CH_3)_2$

$CH_3 \cdot \overset{||}{C} \cdot CO \cdot \overset{|}{C}(CH_3) \cdot CO \cdot CO_2H$

Äthylester $C_{15}H_{22}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot C_5HO(CH_3)_3 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man kondensiert Isothujon mit Oxalester in alkoh. Natriumäthylat-Lösung und setzt das Reaktionsprodukt mit Methyljodid um (KÖTZ, BLENDERMANN, *J. pr.* [2] **88**, 260; vgl. BL., D. R. P. 266520; *C.* **1913** II, 1905; *Frdl.* **11**, 1182). — Kp_{11}: 183°. — Liefert beim Kochen mit 10%iger Natronlauge Methylisothujon. Gibt kein Semicarbazon.

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_4$.

1. Cyclohexadien-(1.4)-dion-(3.6)-carbonsäure-(1), Benzochinon-(1.4)-carbonsäure-(2), Chinoncarbonsäure $C_7H_4O_4 = HC{<}{}^{CO \cdot CH}_{CH \cdot CO}{>}C \cdot CO_2H$.

Chinon-carboxymethylimid-(1)-oxim-(4)-carbonsäure-(2) bezw. 4-Nitroso-N-carboxymethyl-anilin-carbonsäure-(2), 5-Nitroso-N-carboxymethyl-anthranilsäure, p-Nitroso-phenylglycin-o-carbonsäure $C_9H_8O_5N_2 = (HO \cdot N:)(HO_2C \cdot CH_2 \cdot N:)C_6H_3 \cdot CO_2H$ bezw. $(ON)(HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH)C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Phenylglycin-o-carbonsäure durch Einw. von Natriumnitrit und rauchender Salzsäure in der Kälte; man zerlegt es in wäßr. Suspension durch die äquivalente Menge Soda oder Natriumacetat (HOUBEN, *B.* **46**, 3995; J. D. RIEDEL, D. R. P. 256461; *C.* **1913** I, 866; *Frdl.* **11**, 285). — Grünes Pulver. Löslich in Methanol und Alkohol, unlöslich in Äther (H.; R.). — Zersetzt sich beim Erwärmen und bei der Einw. von Wasser (H.; R.). Das Hydrochlorid liefert mit 4-Nitrobenzylcyanid in Gegenwart von Natriummethylat in Methanol p-[4-Nitro-α-cyan-benzalamino]-phenylglycin-o-carbonsäure $HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot N:C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (Syst. No. 1905) (H.; R.). Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen: H.; R. — $C_9H_8O_5N_2 + HCl$. Gelbbraun. Fast unlöslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Wasser und konz. Salzsäure, etwas leichter in verd. Salzsäure mit roter Farbe. Zersetzt sich oberhalb 100°.

Chinon-carbomethoxymethylimid-(1)-oxim-(4)-carbonsäure-(2) bezw. 4-Nitroso-N-carbomethoxymethyl-anilin-carbonsäure-(2), 5-Nitroso-N-carbomethoxymethyl-anthranilsäure $C_{10}H_{10}O_5N_2 = (HO \cdot N:)(CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot N:)C_6H_3 \cdot CO_2H$ bezw. $(ON)(CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NH)C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Phenylglycinmethylester-o-carbonsäure durch Einw. von Natriumnitrit und rauchender Salzsäure unter Eiskühlung; man zerlegt das Hydrochlorid mit Wasser (HOUBEN, *B.* **46**, 4000). — Hellgrün. Zersetzt sich bei 115—116°.

Chinon-carbäthoxymethylimid-(1)-oxim-(4)-carbonsäure-(2) bezw. 4-Nitroso-N-carbäthoxymethyl-anilin-carbonsäure-(2), 5-Nitroso-N-carbäthoxymethyl-anthranilsäure $C_{11}H_{12}O_5N_2 = (HO \cdot N:)(C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot N:)C_6H_3 \cdot CO_2H$ bezw. $(ON)(C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NH)C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Phenylglycinäthylester-o-carbonsäure durch Einw. von Natriumnitrit und rauchender Salzsäure unter Eiskühlung; man zerlegt das Hydrochlorid durch Wasser (HOUBEN, *B.* **46**, 3998; J. D. RIEDEL, D. R. P. 256461; *C.* **1913** I, 866; *Frdl.* **11**, 286). — Grüne Nädelchen oder amorphe Stücke. Färbt sich bei ca. 80° braun, F: ca. 115° bis 116° (Zers.). — Zersetzt sich bei der Einw. von Feuchtigkeit. Kondensation mit Benzylcyanid und Nitrobenzylcyanid in Gegenwart von Natriummethylat-Lösung: H. Überführung in Farbstoffe durch Umsetzung mit Aminen in Gegenwart von Oxydationsmitteln: H. — **Hydrochlorid.** Gelbe Krystalle.

Chinon-carbonsäure-(2)-[hydrazon-N-sulfonsäure]-(4) bezw. Salicylsäure-diazosulfonsäure-(5) $C_7H_6O_6N_2S = (HO_3S \cdot NH \cdot N:)(O:)C_6H_3 \cdot CO_2H$ bezw. $(HO_3S \cdot N:N)(HO)C_6H_3 \cdot CO_2H$ s. *Hptw. Bd. XVI, S. 252.*

Benzochinon-(1.4)-carbonsäure-(2)-methylester, Chinoncarbonsäuremethylester $C_8H_6O_4 = (O:)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Gentisinsäuremethylester durch Oxydation mit Silberoxyd in Gegenwart von wasserfreiem Kaliumcarbonat in warmem Benzol (BRUNNER, *M.* **34**, 916). — Gelbrote wetzsteinförmige Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 53,5—54°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Petroläther, unlöslich in kaltem Wasser. — Wird durch warmes Wasser zersetzt. Gibt die Chinon-Reaktionen. Liefert bei der Einw. von Alkalicyanid in alkoh. Schwefelsäure 3-Cyan-hydrochinon-carbonsäure-(2)-methylester. Gibt mit Gentisinsäure-

methylester eine additionelle Verbindung (s. u.). Bei der Einw. von Anilin erhält man 3.6-Dianilino-benzochinon-(1.4)-carbonsäure-(2)-methylester.

Verbindung mit Gentisinsäuremethylester $C_{16}H_{14}O_8 = C_8H_6O_4 + C_8H_8O_4$. *B.* Aus Benzochinon-(1.4)-carbonsäure-(2)-methylester und Gentisinsäuremethylester in warmem Äther (BRUNNER, *M.* **34**, 918). — Dunkelrote, metallisch glänzende Kryställchen (aus Äther). F: 85—86°. In Äther viel schwerer löslich als die Komponenten. — Wird beim Erwärmen mit schwefliger Säure in Gentisinsäuremethylester übergeführt.

Chinon-oxim-(1 oder 4)-carbonsäure-(2)-methylester bezw. **4-Nitroso-phenol-carbonsäure-(2 oder 3)-methylester** $C_8H_7O_4N = (HO\cdot N:)(O:)C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $ON\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Wasserstoffperoxyd auf Gentisinsäuremethylester und Hydroxylaminhydrochlorid in siedendem Alkohol (GIBBS, *Am. Soc.* **34**, 1202). — Amorphes, fast schwarzes Pulver.

Chinon-methylimid-(1)-oxim-(4)-carbonsäure-(2)-methylester bezw. **4-Nitroso-N-methyl-anilin-carbonsäure-(2)-methylester, 5-Nitroso-N-methyl-anthranilsäure-methylester** $C_9H_{10}O_3N_2 = (HO\cdot N:)(CH_3\cdot N:)C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $(ON)(CH_3\cdot NH)C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 803)*. *B.* In geringer Menge aus N.N-Dimethyl-anthranilsäuremethylester und Natriumnitrit in rauchender Salzsäure unter Eiskühlung (HOUBEN, ARENDT, *B.* **43**, 3538; H., *B.* **46**, 3994). — Einw. von Acetanhydrid und Pyridin: H., A. Kondensiert sich mit 4-Nitro-benzylcyanid in Gegenwart von Natriumalkoholat-Lösung zu 2-Methylamino-5-[4-nitro-α-cyan-benzalamino]-benzoesäuremethylester *(Hptw. Bd. XIV, S. 450)* (H., BRASSERT, ETTINGER, *B.* **42**, 2755).

Chinon-carbomethoxymethylimid-(1)-oxim-(4)-carbonsäure-(2)-methylester bezw. **4-Nitroso-N-carbomethoxymethyl-anilin-carbonsäure-(2)-methylester, 5-Nitroso-N-carbomethoxymethyl-anthranilsäuremethylester** $C_{11}H_{12}O_5N_2 = (HO\cdot N:)(CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot N:)C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $(ON)(CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot NH)C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylglycin-o-carbonsäure-dimethylester durch Einw. von Natriumnitrit und rauchender Salzsäure unter Eiskühlung (HOUBEN, *B.* **46**, 3997; J. D. RIEDEL, D. R. P. 256461; *C.* **1913** I, 866; *Frdl.* **11**, 285). — Grüne Nadeln (aus Methanol). F: 164—165°. Löslich in warmem Benzol, unlöslich in Petroläther und Ligroin.

Chinon-carbäthoxymethylimid-(1)-oxim-(4)-carbonsäure-(2)-methylester bezw. **4-Nitroso-N-carbäthoxymethyl-anilin-carbonsäure-(2)-methylester, 5-Nitroso-N-carbäthoxymethyl-anthranilsäuremethylester** $C_{12}H_{14}O_5N_2 = (HO\cdot N:)(C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot N:)C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $(ON)(C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot NH)C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylglycinäthylester-o-carbonsäuremethylester durch Einw. von Natriumnitrit und rauchender Salzsäure unter Eiskühlung (HOUBEN, *B.* **46**, 3998; J. D. RIEDEL, D. R. P. 256461; *C.* **1913** I, 866; *Frdl.* **11**, 286). — Grüne Nadeln (aus Alkohol). F: 125° (Zers.).

Benzochinon-(1.4)-carbonsäure-(2)-äthylester, Chinoncarbonsäureäthylester $C_9H_8O_4 = (O:)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Gentisinsäureäthylester durch Oxydation mit Silberoxyd bei Gegenwart von wasserfreiem Kaliumcarbonat in warmem Benzol (BRUNNER, *M.* **34**, 928). — Gelbrote, intensiv nach Chinon riechende Blättchen (aus Petroläther). F: 22°. — Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Verflüssigung. Gibt mit Anilin in Äther 3.6-Dianilino-benzochinon-(1.4)-carbonsäure-(2)-äthylester. — Färbt die Epidermis braun.

Chinon-carbäthoxymethylimid-(1)-oxim-(4)-carbonsäure-(2)-äthylester bezw. **4-Nitroso-N-carbäthoxymethyl-anilin-carbonsäure-(2)-äthylester, 5-Nitroso-N-carbäthoxymethyl-anthranilsäureäthylester** $C_{13}H_{16}O_5N_2 = (HO\cdot N:)(C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot N:)C_6H_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $(ON)(C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot NH)C_6H_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenylglycin-o-carbonsäure-diäthylester durch Einw. von Natriumnitrit und rauchender Salzsäure unter Eiskühlung (HOUBEN, *B.* **46**, 3998; J. D. RIEDEL, D. R. P. 256461; *C.* **1913** I, 866; *Frdl.* **11**, 286). — Nadeln (aus Alkohol). F: 131° (Zers.). In Alkohol und Äther bedeutend leichter löslich als der entsprechende Dimethylester.

2. Cyclohexadien-(1.4)-dion-(3.6)-essigsäure-(1), Benzochinon-(1.4)-essigsäure-(2), Chinonessigsäure $C_8H_6O_4 = HC{<}{CO\cdot CH \atop CH\cdot CO}{>}C\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Homogentisinsäure durch Oxydation mit Natriumbichromat und verd. Schwefelsäure bei 0° oder mit Eisenchlorid-Lösung bei Zimmertemperatur (MÖRNER, *H.* **78**, 307, 325). — Goldglänzende Tafeln (aus Aceton + Chloroform + Ligroin). Schmilzt, rasch erhitzt, bei ca. 130° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, ziemlich leicht in Amylalkohol, fast unlöslich in Chloroform, Benzol und Ligroin. — Wird durch Wasser bei Zimmertemperatur, rascher in der Wärme, unter Bildung von Homogentisinsäure und anderen Produkten zersetzt. Wird durch schweflige Säure in Homogentisinsäure verwandelt. Reduziert ammoniakalische Silberlösung und siedende FEHLINGsche Lösung. Gibt mit Homogentisinsäure eine additio-

nelle Verbindung (s. u.). Reaktion mit Pyridin: M., *H.* **78**, 311 Anm. 2. Gibt mit Jod-Kaliumjodid-Lösung und Natronlauge eine kirschrote Färbung, die bei weiterem Zusatz von Natronlauge in Olivgrün übergeht. Mit einer schwefelsauren Lösung von Ferrosulfat + Ammoniumrhodanid entsteht eine intensiv rote Färbung.

Verbindung von Benzochinon-(1.4)-essigsäure-(2) mit Homogentisinsäure $C_{16}H_{14}O_8 = C_8H_6O_4 + C_8H_8O_4$. *B.* Aus Benzochinon-(1.4)-essigsäure-(2) und Homogentisinsäure in Äther + Ligroin oder in Aceton + Benzol (MÖRNER, *H.* **78**, 321). — Metallisch glänzende, nahezu schwarze Nadeln oder Tafeln. F: 142—144° (Zers.).

3. 1.3-Diallyl-cyclobutandion-(2.4)-carbonsäure-(1) bezw. **1.3-Diallyl-cyclobuten-(2)-ol-(2)-on-(4)-carbonsäure-(1)** $C_{11}H_{12}O_4$ =

$$CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot HC{<}{}^{CO}_{CO}{>}C(CH_2\cdot CH{:}CH_2)\cdot CO_2H \text{ bezw.}$$

$$CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot C{<}{}^{C(OH)}_{CO}{>}C(CH_2\cdot CH{:}CH_2)\cdot CO_2H.$$

Äthylester $C_{13}H_{16}O_4 = (CH_2{:}CH\cdot CH_2)_2C_4HO_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α.α'-Diallyl-aceton-α.α'-dicarbonsäurediäthylester und Schwefelsäuremonohydrat in der Kälte (SCHROETER, *B.* **49**, 2718). — Krystalle (aus Ligroin). F: 105—107,5°. — Verhält sich wie eine einbasische Säure. Entfärbt Permanganat und Brom.

4. Santonsäure $C_{15}H_{20}O_4$ *(S. 804)*. Physiologische Wirkung: H. SCHULZ, *C.* **1913** II, 601.

S. 804, Zeile 16 v. u. statt „A. **10**, *461" lies „G.* **10**, *461".*

d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_4$.

1. α.β-Dioxo-β-phenyl-propionsäure, Benzoylglyoxylsäure, α.β-Dioxo-hydrozimtsäure $C_9H_6O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot CO_2H$.

Benzoylglyoxylsäuremethylester $C_{10}H_8O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Stickoxyden auf Benzoylessigsäuremethylester in Acetanhydrid + Äther (WAHL, DOLL, *C. r.* **155**, 51; *Bl.* [4] **13**, 336; D., *C.* **1918** II, 707). — Orangegelbe Flüssigkeit. Kp_{12}: 146—149°. D°: 1,233. Löslich in organischen Lösungsmitteln; die Lösung in Alkohol ist farblos. Kryoskopisches Verhalten in Benzol und Eisessig: W., D. — Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Liefert mit Hydrazinhydrat in verd. Essigsäure eine additionelle Verbindung (s. u.), in verd. Alkohol die Verbindung

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C = C{:}N\cdot HC - C\cdot C_6H_5 \\ N\cdot NH\cdot CO \quad OC\cdot NH\cdot N \end{array}$$ (Syst. No. 3774) (W., D., *C. r.* **155**, 51; *Bl.* [4] **13**, 481). Gibt mit Hydroxylaminhydrochlorid in verd. Alkohol + Methanol α-Oximino-benzoylessigsäuremethylester (W., D., *Bl.* [4] **13**, 474). Bei der Einw. von Semicarbazid in verd. Alkohol erhält man ein Hydrat des Disemicarbazons (S. 394) (W., D., *Bl.* [4] **13**, 479). Bildet mit Benzoylessigsäuremethylester in Gegenwart von wenig Piperidin eine Verbindung $C_{20}H_{18}O_7$ (s. u.) (W., D., *Bl.* [4] **13**, 484). Reagiert mit Anilin in siedendem Methanol unter Bildung eines Dianilinderivates $C_{22}H_{20}O_3N_2$ (Syst. No. 1653) (W., D., *Bl.* [4] **13**, 472). Liefert mit Phenylhydrazin in Methanol α-Oxy-α-phenylhydrazino-benzoylessigsäuremethylester (Syst. No. 2049), in Essigsäure bei nachfolgendem Eindunsten der Lösung β-Oxo-α-phenylhydrazono-β-phenylpropionsäuremethylester (F: 76°) (Syst. No. 2049) und 5-Oxo-4-phenylhydrazono-1.3-diphenyl-pyrazolin *(Hptw., Syst. No. 3592)* (W., D., *Bl.* [4] **13**, 476).

Hydrat des Benzoylglyoxylsäuremethylesters $C_{10}H_8O_4 + H_2O$. *B.* Aus Benzoylglyoxylsäuremethylester beim Aufbewahren an feuchter Luft (WAHL, DOLL, *Bl.* [4] **13**, 337). — Farblose, perlmutterglänzende Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 65°. Unlöslich in Wasser. Färbt sich im Vakuum unter Wasserverlust gelb.

Verbindung von Benzoylglyoxylsäuremethylester mit Hydrazin $C_{20}H_{20}O_8N_2$, vielleicht $C_6H_5\cdot CO\cdot C(OH)(CO_2\cdot CH_3)\cdot NH\cdot NH\cdot C(OH)(CO_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen der Komponenten in Essigsäure (WAHL, DOLL, *Bl.* [4] **13**, 482). — Gelbliche Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 137°. Löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Äther.

Verbindung mit Benzoylessigsäuremethylester $C_{20}H_{18}O_7$, vielleicht $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot C(OH)(CO_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Benzoylglyoxylsäuremethylester und Benzoylessigsäuremethylester in Äther in Gegenwart von wenig Piperidin (WAHL, DOLL, *Bl.* [4] **13**, 484). — Nadeln (aus Methanol). F: 120°.

Verbindung mit Benzoylessigsäureäthylester $C_{21}H_{20}O_7$, vielleicht $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(OH)(CO_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Benzoylglyoxylsäuremethylester und Benzoylessigsäureäthylester in Äther in Gegenwart von wenig Piperidin (WAHL, DOLL, *Bl.* [4] **13**, 484). — Krystalle. F: 117—118°.

β-Oxo-α-oximino-β-phenyl-propionsäuremethylester, α-Oximino-benzoylessigsäuremethylester $C_{10}H_9O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 813)*. *B.* Aus Benzoylglyoxylsäuremethylester und $NH_2\cdot OH+HCl$ in verd. Alkohol + Methanol (WAHL, DOLL, *Bl.* [4] **13**, 474). — F: 140° (W., D.), 128° (STAUDINGER, BECKER, HIRZEL, *B.* **49**, 1987).

Benzoylglyoxylsäuremethylester-disemicarbazon $C_{12}H_{14}O_4N_6 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. — Hydrat $C_{12}H_{16}O_5N_6 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C(OH)(NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$(?). *B.* Aus Benzoylglyoxylsäuremethylester und 2 Mol Semicarbazid in verd. Alkohol (WAHL, DOLL, *Bl.* [4] **13**, 479). — F: 215°. Gibt beim Umkrystallisieren aus Eisessig gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt ca. 292°.

α-Diazo-benzoylessigsäuremethylester, Benzoyldiazoessigsäuremethylester $C_{10}H_8O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(:N\vdots N)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. die Angaben bei Diazomethan, Ergw. Bd. I, S. 318. — *B.* Aus Diazoessigsäuremethylester und Benzoylbromid (STAUDINGER, BECKER, HIRZEL, *B.* **49**, 1986). Man reduziert α-Oximino-benzoylessigsäuremethylester in Eisessig mit Zinkstaub und Zinkfeile, verdunstet den Eisessig im Vakuum und diazotiert mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure in der Kälte (ST., B., H.). — Hellgelbe Tafeln (aus Methanol oder Äther). F: 83—84°. — Verpufft bei längerem Erhitzen unter Stickstoff-Entwicklung (ST., B., H., *B.* **49**, 1986). Beim Kochen mit Xylol in Gegenwart von Platin in CO_2-Atmosphäre und Destillieren des Reaktionsprodukts im Hochvakuum entsteht Phenylketen-carbonsäuremethylester (ST., H., *B.* **49**, 2526). Geschwindigkeit der Stickstoff-Entwicklung in heißem Cumol, auch in Gegenwart von Trichloressigsäure: ST., GAULE, *B.* **49**, 1916. Gibt mit Ammoniumhydrosulfid in methylalkoholischer Lösung bei gleichzeitigem Einleiten von Schwefelwasserstoff 5-Phenyl-1.2.3-thiodiazol-carbonsäure-(4)-methylester (Syst. No. 4589) (ST., B., H.). Ist gegen kalte konzentrierte Salzsäure beständig (ST., B., H.). Gibt mit Bromlösung eine stickstofffreie, bromhaltige Verbindung vom Schmelzpunkt 51—52° (ST., B., H.). Wird durch Alkalien in Benzoesäure und Diazoessigsäuremethylester gespalten (ST., B., H.). Gibt mit Anilin in Eisessig 1.5-Diphenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester (Syst. No. 3903) (ST., B., H.).

Benzoylglyoxylsäureäthylester $C_{11}H_{10}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 813)*.

S. 813, Z. 24—23 v. u. statt „eine äquimolekulare Additionsverbindung (Syst. No. 1947)" lies „α-Oxy-α-phenylhydrazino-benzoylessigsäureäthylester (Hptw. Bd. XV, S. 367)".

Verbindung mit Benzoylessigsäuremethylester $C_{21}H_{20}O_7$, vielleicht $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Benzoylglyoxylsäureäthylester und Benzoylessigsäuremethylester in Äther in Gegenwart von wenig Piperidin (WAHL, DOLL, *Bl.* [4] **13**, 485). — Nadeln. F: 124—125°.

β-Oxo-α-oximino-β-phenyl-propionsäureäthylester, α-Oximino-benzoylessigsäureäthylester $C_{11}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 813)*. *B.* Aus Benzoylessigsäureäthylester und Äthylnitrit bei gewöhnlicher Temperatur (PERATONER, *G.* **41** II, 652 Anm.). Aus dem Hydrochlorid des Benzoylacetiminoäthyläthers durch Einw. von Kaliumnitrit und Schwefelsäure (BERNTON, *C.* **1919** III, 328). Aus α-Oximino-benzoylacetiminoäthyläther beim Erwärmen oder bei der Einw. von Säuren (B.).

α-Diazo-benzoylessigsäureäthylester, Benzoyldiazoessigsäureäthylester $C_{11}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(:N\vdots N)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ [1]). Zur Konstitution vgl. die Angaben bei Diazomethan, Ergw. Bd. I, S. 318. — *B.* Aus α-Amino-benzoylessigsäureäthylester durch Einw. von Natriumnitrit und Schwefelsäure (WOLFF, HALL, *B.* **36**, 3614). — Gelbliches Öl. D°: 1,2138 (W., H.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig in Wasser (W., H.). — Liefert beim Erhitzen auf 250° unter 11 mm Druck (STAUDINGER, HIRZEL, *B.* **49**, 2526) oder beim Kochen mit Xylol und Behandeln des Reaktionsproduktes mit sehr verd. Natriumäthylat-Lösung (SCHROETER, *B.* **49**, 2741) Phenylmalonsäurediäthylester. Gibt mit Ammoniumhydrosulfid und Schwefelwasserstoff in alkoh. Lösung bei 0—5° 5-Phenyl-1.2.3-thiodiazol-carbonsäure-(4)-äthylester *(Hptw., Syst. No. 4589)* (WOLFF, *A.* **333**, 4). Gegen kalte verdünnte Säuren und Jod beständig; wird in der Wärme von Salzsäure oder Natronlauge unter Stickstoff-Entwicklung zersetzt (W., H.). Bei der Einw. von kalter Natronlauge entstehen Benzoesäure und Diazoessigester (W., H.). Mit Semicarbazidhydrochlorid in heißer ver-

[1]) Wird im *Hptw.* auf Grund der früher gebräuchlichen Formulierung $\begin{matrix}O\cdot C(C_6H_5) \\ N\text{=====}N\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ als heterocyclische Verbindung (Syst. No. 4589) abgehandelt; der vorliegende Artikel enthält die gesamte Literatur bis zum 1. I. 1920.

dünnter alkoholischer Lösung entsteht 1-Ureido-5-phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester (W., H.).

Benzoylglyoxylsäurepropylester $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Stickoxyden auf Benzoylessigsäurepropylester in Acetanhydrid + Äther (WAHL, DOLL, *C. r.* **155**, 51; *Bl.* [4] **13**, 338; D., *C.* **1918** II, 707). — Orangegelbe Flüssigkeit. Kp_{12}: 155—158°. D^0: 1,159.

Benzoylglyoxylsäureisobutylester $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Stickoxyden auf Benzoylessigsäureisobutylester in Acetanhydrid + Äther (WAHL, DOLL, *C. r.* **155**, 51; *Bl.* [4] **13**, 338; D., *C.* **1918** II, 707). — Orangegelbe Flüssigkeit. Kp_{12}: 161—164°. D^0: 1,124. — Liefert ein bei 62—63° schmelzendes Monophenylhydrazon $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (W., D., *Bl.* [4] **13**, 477).

Hydrat des Benzoylglyoxylsäureisobutylesters $C_{13}H_{14}O_4 + H_2O$. *B.* Aus Benzoylglyoxylsäureisobutylester beim Aufbewahren an feuchter Luft (WAHL, DOLL, *Bl.* [4] **13**, 338). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 62—63°. Unlöslich in Wasser.

α-Oximino-benzoylacetiminoäthyläther $C_{11}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzoylacetiminoäthyläther durch Einw. von Amylnitrit oder salpetriger Säure in absol. Äther oder aus salzsaurem Benzoylacetiminoäthyläther durch Einw. von Natriumnitrit in Wasser unter Kühlung (BERNTON, *C.* **1919** III, 328). Das Hydrochlorid entsteht aus α-Oximino-benzoylessigsäurenitril, Alkohol und Chlorwasserstoff in äther. Lösung (B.). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 112°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. — Geht beim Erwärmen oder bei der Einw. von Säuren in α-Oximino-benzoylessigsäureäthylester über. Bei der Einw. von Ammoniak in Äther oder Alkohol entsteht α-Oximino-benzoylacetamidin. — $C_{11}H_{12}O_3N_2 + HCl$. F: 114°.

β-Oxo-α-oximino-β-phenyl-propionsäurenitril, α-Oximino-benzoylessigsäurenitril, ω-Oximino-ω-cyan-acetophenon $C_9H_6O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CN$ *(S. 814)*. *B.* Aus ω-Chlor-ω-isonitroso-acetophenon durch Einw. von Kaliumcyanid in verd. Alkohol in der Wärme (BERNTON, *Ark. Kem. Min.* **7**, No. 13, S. 9; *C.* **1919** III, 328). — F: 120—121°. — Gibt mit Ferrosulfat eine intensive blaue Färbung, mit Silbernitrat eine rote Fällung.

α-Oximino-benzoylacetamidin $C_9H_9O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. *B.* Aus α-Oximino-benzoylacetiminoäthyläther durch Einw. von Ammoniak in Äther oder Alkohol (BERNTON, *Ark. Kem. Min.* **7**, No. 13, S. 6; *C.* **1919** III, 328). — Schwefelgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 227—229°. Sehr leicht löslich in Pyridin, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther und Benzol. — $C_9H_9O_2N_3 + HCl$. Fast farblos. Spaltet bei 200° Chlorwasserstoff ab, ohne zu schmelzen. — $C_9H_9O_2N_3 + H_2SO_4$. Farblos. F: ca. 195°.

2. **α.γ-Dioxo-γ-phenyl-buttersäure, Benzoylbrenztraubensäure, Phenacylglyoxylsäure, „Acetophenonoxalsäure"** $C_{10}H_8O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen *(S. 814)*. *B.* Aus α-Methylimino-β-benzoyl-propionsäurenitril bei mehrtägigem Aufbewahren mit konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur oder beim Kochen mit verd. Salzsäure (MUMM, MÜNCHMEYER, *B.* **43**, 3337, 3341). Aus Benzoylbrenztraubensäureäthylester durch Schütteln mit konz. Salzsäure (M., M.). — Gibt mit p-Toluidin und Benzaldehyd 4.5-Dioxo-2-phenyl-1-p-tolyl-3-benzoyl-pyrrolidin (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 283305; *C.* **1915** I, 926; *Frdl.* **12**, 792).

α-Oxo-γ-imino-γ-phenyl-buttersäure bezw. **α-Oxo-γ-amino-γ-phenyl-vinylessigsäure** $C_{10}H_9O_3N = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(NH_2):CH \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4.5-Dioxo-2-phenyl-Δ^2-pyrrolin durch Einw. von wäßrig-alkoholischer Natronlauge (MUMM, MÜNCHMEYER, *B.* **43**, 3355). — Nadeln (aus Benzol), Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 161°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, ziemlich leicht in Benzol und Wasser, sehr wenig in Äther, Ligroin und Chloroform. — Liefert bei der Einw. von sehr verdünnter warmer wäßrig-alkoholischer Salzsäure Benzoylbrenztraubensäure. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine orangerote Färbung.

α-Methylimino-β-benzoyl-propionsäure bezw. **α-Methylamino-β-benzoyl-acrylsäure** $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:C(\cdot NH \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Methylimino-β-benzoyl-propionsäurenitril durch Einw. von konz. Salzsäure oder konz. Salpetersäure (MUMM, MÜNCHMEYER, *B.* **43**, 3342). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 163°. Löslich in Alkohol, Benzol, Ligroin, Chloroform und Eisessig, sehr wenig löslich in Wasser und Äther.

Benzoylbrenztraubensäureäthylester $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 815)*. Bestimmung des Enolgehalts durch Bromtitration: SCHEIBER, HEROLD, *A.* **405**, 321. — *B.* Aus α-Methylimino-β-benzoyl-propionsäurenitril durch Einw. von Alkohol und konz. Salzsäure (MUMM, MÜNCHMEYER, *B.* **43**, 3341). — F: 43°. — Gibt bei der Einw. von Ozon ein gelbes Ozonid, das bei der Spaltung ungefähr gleiche Mengen Phenylglyoxal und

Glyoxalcarbonsäureäthylester (nachgewiesen als Osazon) sowie Benzoesäure, Oxalsäure und Kohlensäure liefert (SCH., H., *A.* **405**, 320). Geht beim Schütteln mit konz. Salzsäure fast quantitativ in Benzoylbrenztraubensäure über (M., M.).

Benzoylbrenztraubensäureamid $C_{10}H_9O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus α-Methylimino-β-benzoyl-propionsäurenitril durch Schütteln mit mindestens 3 Mol verd. Salzsäure (MUMM, MÜNCHMEYER, *B.* **43**, 3342). — Krystalle (aus Benzol). F: 138° (Zers.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. — Löslich in verd. Alkalien oder Sodalösung; läßt sich aus der Lösung durch sofortiges Ansäuern wieder abscheiden; bei längerem Aufbewahren der alkal. Lösung findet Zersetzung unter Abscheidung von Acetophenon statt. Gibt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure Benzoylbrenztraubensäure. — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine dunkelrote Färbung. — $NaC_{10}H_8O_3N$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

α-Oxo-γ-imino-γ-phenyl-buttersäureamid bezw. **α-Oxo-γ-amino-γ-phenyl-vinylessigsäureamid** $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH_2):CH\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 4.5-Dioxo-2-phenyl-Δ^2-pyrrolin durch Schütteln mit konz. Ammoniak (MUMM, MÜNCHMEYER, *B.* **43**, 3355). — Blättchen (aus Wasser), Prismen (aus verd. Alkohol). F: 158—159°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform und Wasser, schwer in Äther und Ligroin. — Liefert bei der Einw. von sehr verdünnter warmer wäßrig-alkoholischer Salzsäure Benzoylbrenztraubensäure. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine orangerote Färbung.

α-Methylimino-β-benzoyl-propionsäurenitril bezw. **α-Methylamino-β-benzoylacrylsäurenitril** $C_{11}H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot CH_3)\cdot CN$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C(NH\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus der Dimethylsulfat-Verbindung oder der Monomethylsulfat-Verbindung des 5-Phenyl-isoxazols durch Einw. von Kaliumcyanid in wäßr. Lösung unter Kühlung (MUMM, MÜNCHMEYER, *B.* **43**, 3340). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 128°. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und Ligroin, schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Wasser, verd. Säuren und Basen. — Gibt beim Behandeln mit kalter konzentrierter Salzsäure oder Salpetersäure α-Methylimino-β-benzoyl-propionsäure, mit verd. Salzsäure bei Zimmertemperatur Benzoylbrenztraubensäureamid, beim Kochen mit verd. Salzsäure oder mehrtägiger Einw. von konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur Benzoylbrenztraubensäure, bei der Einw. von konz. Salzsäure und Alkohol bei Zimmertemperatur Benzoylbrenztraubensäureäthylester (M., M., *B.* **43**, 3341). Liefert bei kurzem Kochen mit Natriummethylat oder Kaliumhydroxyd in Methanol Benzoylessigsäure-methyliminomethyläther (M., M., *B.* **43**, 3343). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die mit Kältemischung gekühlte Lösung in Methanol entsteht das Hydrochlorid des 4-Methylimino-2-phenyl-pyrrolons-(5) (M., M., *B.* **43**, 3351).

3. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{10}O_4$.

1. ***$\alpha.\gamma$-Dioxo-α-phenyl-butan-β-carbonsäure, Acetyl-benzoyl-essigsäure, α-Benzoyl-acetessigsäure*** $C_{11}H_{10}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen.

Äthylester, Benzoylacetessigester $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 817)*. Über den Enolgehalt des Esters vgl. K. H. MEYER, *B.* **45**, 2851, 2855. — Gibt ein Ozonid, das bei der Spaltung Benzoesäure und $\alpha.\beta$-Dioxo-buttersäureäthylester liefert (SCHEIBER, HEROLD, *A.* **405**, 323; *B.* **46**, 1109). Liefert beim Erhitzen mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in Eisessig 3-Methyl-5-phenyl-isoxazol-carbonsäure-(4)-äthylester und 3-Phenyl-isoxazolon-(5) (BETTI, ALESSANDRI, *G.* **45** I, 468; B., PACINI, *G.* **45** II, 381).

α-Benzoyl-acetessigsäure-l-menthylester $C_{21}H_{28}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$ *(S. 818)*. Addiert kein Brom (RUPE, KÄGI, *A.* **420**, 84).

2. ***$\gamma.\delta$-Dioxo-α-phenyl-butan-β-carbonsäure, $\beta.\gamma$-Dioxo-α-benzyl-buttersäure, Benzyl-glyoxyl-essigsäure, α-Glyoxyl-hydrozimtsäure*** $C_{11}H_{10}O_4 = OHC\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$.

$\gamma.\gamma$-Diäthoxy-α-benzyl-acetessigsäureäthylester $C_{17}H_{24}O_5 = (C_2H_5\cdot O)_2CH\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus $\gamma.\gamma$-Diäthoxy-acetessigsäureäthylester durch Kochen mit Benzylchlorid und Natriumäthylat in Alkohol (DAKIN, DUDLEY, *Soc.* **105**, 2461). — Gelbliches Öl. Nicht destillierbar. — Liefert beim Kochen mit wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge $\delta.\delta$-Diäthoxy-γ-oxo-α-phenyl-butan. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine rote Färbung.

3. ***$2^1.2^3$-Dioxo-2-butyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-[$\alpha.\gamma$-Dioxo-butyl]-benzoesäure, Benzoylaceton-o-carbonsäure*** $C_{11}H_{10}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 819)*. *B.* {Das Dinatriumsalz entsteht . . . (SCHWERIN, *B.* **27**, 104}; HANTZSCH, GAJEWSKI, *A.* **392**, 308).

2-[α.γ-Dioxo-butyl]-benzonitril, [2-Cyan-benzoyl]-aceton $C_{11}H_9O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Aus Diacetyl-bis-[2-cyan-benzoyl]-methan durch Einw. von alkoh. Natriumäthylat-Lösung (SCHEIBER, HAUN, *B.* **47**, 3333). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 85°. Löslich in Alkalien. — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine dunkelrote Färbung.

4. Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{12}O_4$.

1. ***α.γ-Dioxo-ε-phenyl-pentan-α-carbonsäure, α.γ-Dioxo-ε-phenyl-n-capronsäure, [β-Phenyl-propionyl]-brenztraubensäure, Benzylacetonoxalsäure*** $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$.

δ.ε-Dibrom-α.γ-dioxo-ε-phenyl-n-capronsäuremethylester $C_{13}H_{14}O_4Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Cinnamoylbrenztraubensäuremethylester und Brom in Chloroform (RYAN, ALGAR, *C.* **1913** II, 2040). — Fast farblose Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 134°. Löslich in Chloroform, Benzol und Äther, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine hellrote Färbung.

2. ***α.γ-Dioxo-β-methyl-α-phenyl-butan-β-carbonsäure, α-Acetyl-α-benzoyl-propionsäure, α-Methyl-α-benzoyl-acetessigsäure*** $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

α-Methyl-α-[2-nitro-benzoyl]-acetessigsäureäthylester $C_{14}H_{15}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des α-Methyl-acetessigsäureäthylesters und 2-Nitro-benzoylchlorid in Äther (WOHNLICH, *Ar.* **251**, 530; v. AUWERS, DUESBERG, *B.* **53**, 1208). — Dunkelrotes Öl. — Liefert bei der Spaltung mit verdünnter siedender Schwefelsäure Methyläthylketon, o-Nitro-propiophenon, 2-Nitro-benzoesäure und zwei Verbindungen vom Schmelzpunkt 74—75° bezw. 124—125° (W.).

3. ***α.γ-Dioxo-α-p-tolyl-butan-β-carbonsäure, β-Oxo-α-p-toluyl-buttersäure, Acetyl-p-toluyl-essigsäure, α-p-Toluyl-acetessigsäure*** $C_{12}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

α-[2-Nitro-4-methyl-benzoyl]-acetessigsäureäthylester $C_{14}H_{15}O_6N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetessigester, 2-Nitro-4-methyl-benzoylchlorid und Natriumäthylat in Alkohol (DUFF, *Soc.* **105**, 2184). — Tafeln. — Die Natriumverbindung liefert bei der Einw. von verd. Ammoniak in Gegenwart von Ammoniumchlorid bei 35—40° 2-Nitro-4-methyl-benzoylessigsäureäthylester. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine rotviolette Färbung.

e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_4$.

1. **1.3-Dioxo-hydrinden-carbonsäure-(2), α.γ-Diketo-hydrinden-β-carbonsäure** bezw. **1-Oxy-3-oxo-inden-carbonsäure-(2), Oxyindoncarbonsäure** $C_{10}H_6O_4 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle CH \cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_4\langle{}^{CO}_{C(OH)}\rangle C \cdot CO_2H$ *(S. 823)*. Gibt mit diazotiertem 5-Chlor-2-nitro-anilin in saurer Lösung einen Azofarbstoff (BASF, D. R. P. 241630; *C.* **1912** I, 178; *Frdl.* **10**, 926).

Äthylester $C_{12}H_{10}O_4 = C_9H_5O_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 823)*. Löslich in Wasser mit saurer Reaktion und grüngelber Farbe (HANTZSCH, GAJEWSKI, *A.* **392**, 304). Absorptionsspektrum in Alkohol, Chloroform und Wasser: H., G., *A.* **392**, 313; Absorptionsspektrum der Natriumverbindung in Alkohol und Wasser: H., *A.* **392**, 297; *Ph. Ch.* **84**, 334; H., G., *A.* **392**, 313; Absorptionsspektrum verschiedener Salze in Alkohol und Wasser: H., *Ph. Ch.* **84**, 334. Elektrische Leitfähigkeit verschiedener Salze in Alkohol bei 25°: H., *Ph. Ch.* **84**, 338. — Das Silbersalz liefert bei der Einw. von Methyljodid bei ca. 0° 1.3-Dioxo-2-methyl-hydrinden-carbonsäure-(2)-äthylester und geringe Mengen Methoxyindoncarbonsäureäthylester (S. 469), beim Kochen mit Benzoylchlorid in Benzol Benzoyloxyindoncarbonsäureäthylester (S. 469) (H., G.). — $NH_4C_{12}H_9O_4$. Gelb. Spaltet leicht Ammoniak ab (H., G., *A.* **392**, 305). — $LiC_{12}H_9O_4$. Hellgelbe Nadeln (H., G.). — $KC_{12}H_9O_4$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol) (H., G.). — $RbC_{12}H_9O_4$. Gelb (H., G.). — $CsC_{12}H_9O_4$. Gelb (aus Alkohol + Äther) (H., G.). — $AgC_{12}H_9O_4$. Gelbe Krystalle (aus Wasser) (H., G.). — $Ca(C_{12}H_9O_4)_2 + 4H_2O$. Gelb (H., G.). — $Sr(C_{12}H_9O_4)_2 + 2{,}5\,H_2O$. Gelbe Krystalle (H., G.). — $Ba(C_{12}H_9O_4)_2$. Amorphes gelbes Pulver (H., G.). — $Hg(C_{12}H_9O_4)_2$. *B.* Aus der Natriumverbindung und Mercuriacetat in Wasser oder aus der Verbindung $ClHgC_{12}H_9O_4$ durch Erwärmen mit Wasser und Pyridin (H., G., *A.* **392**, 307). Farblos. — $ClHgC_{12}H_9O_4$. *B.* Aus der Natriumverbindung und Quecksilberchlorid in

Wasser (H., G., *A.* **392**, 307). Farblose Prismen. F: 240—245°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, leicht in Pyridin mit gelber Farbe.

1-Oxo-3-imino-hydrinden-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{12}H_{11}O_3N = C_6H_4<\frac{C(:NH)}{CO}>CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Natrium-acetessigester und o-Cyan-benzoylchlorid in siedendem Benzol (SCHEIBER, HAUN, *B.* **47**, 3328). — Citronengelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 242°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Etwas löslich in Natronlauge und Salzsäure. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig 1-Oxo-hydrinden-carbonsäure-(2)-äthylester (?) (S. 345). Beständig gegen kalte konzentrierte Schwefelsäure. Liefert beim Erwärmen mit Natronlauge α.γ-Diketo-hydrinden, beim Erwärmen mit Salzsäure Anhydro-bis-[α.γ-diketo-hydrinden]. Umsetzung mit Phenylhydrazin: SCH., H. — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine schwache rote Färbung.

2-Chlor-1.3-dioxo-hydrinden-carbonsäure-(2)-äthylester, β-Chlor-α.γ-diketo-hydrinden-β-carbonsäureäthylester $C_{12}H_9O_4Cl = C_6H_4<\frac{CO}{CO}>CCl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 823).* Absorptionsspektrum in Alkohol und Chloroform: HANTZSCH, GAJEWSKI, *A.* **392**, 313.

2-Brom-1.3-dioxo-hydrinden-carbonsäure-(2)-äthylester, β-Brom-α.γ-diketo-hydrinden-β-carbonsäureäthylester oder **1-Bromoxy-3-oxo-inden-carbonsäure-(2)-äthylester** $C_{12}H_9O_4Br = C_6H_4<\frac{CO}{CO}>CBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ oder $C_6H_4<\frac{CO}{C(OBr)}>C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 824).* Absorptionsspektrum in Alkohol und Chloroform: HANTZSCH, GAJEWSKI, *A.* **392**, 313.

2. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_8O_4$.

1. *α.β-Dioxo-δ-phenyl-γ-butylen-α-carbonsäure, Cinnamoylglyoxylsäure* $C_{11}H_8O_4 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CO\cdot CO_2H$.

Cinnamoyldiazoessigsäuremethylester $C_{12}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C(:N:N)\cdot CO_2\cdot CH_3$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Wurde einmal neben der niedrigerschmelzenden Form erhalten, als man Diazoessigsäuremethylester mit Zimtsäurebromid umsetzte (STAUDINGER, BECKER, HIRZEL, *B.* **49**, 1990). — Krystalle (aus Methanol). F: 146—147°. Löslich in heißem Methanol und Äther.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. o. bei der höherschmelzenden Form. — Hellgelbe Tafeln (aus Methanol). F: 115° (STAUDINGER, BECKER, HIRZEL, *B.* **49**, 1990). Löslich in Methanol, Äther und Benzol. — Beim Erhitzen mit Xylol in Gegenwart von Platinschnitzeln wird der Stickstoff quantitativ abgespalten (ST., H., *B.* **49**, 2525, 2527). Ist gegen Brom, Salzsäure und Oxalylchlorid beständig (ST., B., H.). Bei der Einw. von Natriummethylat-Lösung entstehen Zimtsäuremethylester, Diazoessigsäuremethylester und andere Produkte (ST., B., H.).

2. *[1-Oxo-hydrindyl-(2)]-glyoxylsäure, [Hydrindon-(1)-yl-(2)]-glyoxylsäure, „Hydrindonoxalsäure"* $C_{11}H_8O_4 = C_6H_4<\frac{CH_2}{CO}>CH\cdot CO\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_4<\frac{CH_2}{C(OH)}>C\cdot CO\cdot CO_2H$ *(S. 825).* Erweicht bei 210°; F: 214° (Zers.) (RUHEMANN, *Soc.* **101**, 1735). — Gibt mit Phenylhydrazin in verd. Salzsäure 2-Phenyl-[indeno-1'.2';3.4-pyrazol]-carbonsäure-(5) (s. nebenstehende Formel) (R., *Soc.* **101**, 1737).

[Formel: C_6H_4-Ring mit CH_2 — C ═ C · CO_2H, C — N(· C_6H_5) — N]

Äthylester $C_{13}H_{12}O_4 = C_9H_7O\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Hydrindon und Oxalsäureäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat in Äther (RUHEMANN, *Soc.* **101**, 1734). — Nadeln (aus Alkohol). F: 74—75°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Liefert mit Hydrazinhydrochlorid in wäßrig-alkoholischer Salzsäure [Indeno-1'.2';3.4-pyrazol]-carbonsäure-(5)-äthylester; reagiert analog mit Phenylhydrazin. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine dunkelbraune Färbung.

α-Oximino-[hydrindon-(1)-yl-(2)]-essigsäureäthylester $C_{13}H_{13}O_4N = C_9H_7O\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus [Hydrindon-(1)-yl-(2)]-glyoxylsäureäthylester und Hydroxylamin in wäßrig-alkoholischer Natriumbicarbonat-Lösung (RUHEMANN, LEVY, *Soc.* **101**, 2546). — Prismen (aus Äther + Petroläther). Erweicht bei 148°; F: 156°. Löslich in Alkohol und Äther. Leicht löslich in Sodalösung.

3. ***1.3-Dioxo-2-methyl-hydrinden-carbonsäure-(2), α.γ-Diketo-β-methyl-hydrinden-β-carbonsäure*** $C_{11}H_8O_4 = C_6H_4<{CO \atop CO}>C(CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{13}H_{12}O_4 = C_9H_4O_2(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 825).* Absorptionsspektrum in Alkohol: HANTZSCH, *A.* **392**, 297.

3. **α.γ-Dioxo-ε-phenyl-δ-amylen-α-carbonsäure, Cinnamoylbrenztraubensäure, „Benzalacetonoxalsäure"** $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus dem Methylester durch Verseifen mit Kalilauge (RYAN, ALGAR, *C.* **1913** II, 2040). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 139—140°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in siedendem Wasser, unlöslich in Petroläther. — Färbt gebeizte Wolle. — Die Lösung in Schwefelsäure ist orangefarben. Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine braunrote Färbung.

Methylester $C_{13}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzalaceton und Oxalsäuremethylester in Gegenwart von Natrium (RYAN, ALGAR, *C.* **1913** II, 2040). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 70°. Leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin. Die gelbe alkoh. Lösung fluoresciert grün. Die Lösung in Schwefelsäure ist orange. — Liefert beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin in Methanol bezw. Alkohol 5(oder 3)-Styryl-isoxazol-carbonsäure-(3 oder 5)-methylester bezw. -äthylester. — Färbt gebeizte Wolle.

4. **γ-Oxo-α-[2-oxo-cyclopentyl]-α-phenyl-butan-β-carbonsäure, β-[2-Oxo-cyclopentyl]-α-acetyl-hydrozimtsäure** $C_{16}H_{18}O_4$ = $H_2C\cdot CH_2$ / $H_2C\cdot CO$ $>CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{18}H_{22}O_4 = C_6H_5\cdot CH(C_5H_7O)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Über eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, vgl. bei Benzalacetessigester, S. 346.

f) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_4$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_6O_4$.

1. ***3.4-Dioxo-3.4-dihydro-naphthalin-carbonsäure-(1), 3.4-Dioxo-3.4-dihydro-naphthoesäure-(1), Naphthochinon-(1.2)-carbonsäure-(4)*** $C_{11}H_6O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Amino-4-oxy-naphthoesäure-(1) durch Oxydation mit Salpetersäure (HELLER, *B.* **45**, 677). — Gelbrote Krystalle (aus Chloroform + Ligroin). F: 164—165° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Chloroform und Äther, sehr wenig in Benzol. — Gibt bei der Reduktion mit $NaHSO_3$-Lösung 3.4-Dioxy-naphthoesäure-(1). Liefert mit Anilin in alkoh. Lösung 4-Anilino-naphthochinon-(1.2) (Syst. No. 1604).

[Formel: CO_2H, C, CH, CO, CO]

2. ***3.4-Dioxo-3.4-dihydro-naphthalin-carbonsäure-(2), 3.4-Dioxo-3.4-dihydro-naphthoesäure-(2), Naphthochinon-(1.2)-carbonsäure-(3)*** $C_{11}H_6O_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 828).* Kondensation mit Aminen und Aminoanthrachinonen zu Farbstoffen: CASSELLA & Co., D. R. P. 280712, 290064; *C.* **1915** I, 75; **1916** I, 350; *Frdl.* **12**, 241, 475.

[Formel: CH, $C\cdot CO_2H$, CO, CO]

2. **3-Phenyl-cyclopenten-(3)-dion-(2.5)-carbonsäure-(1)** $C_{12}H_8O_4$ = $C_6H_5\cdot C\cdot CO$ / $HC\cdot CO$ $>CH\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{14}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot C_5H_2O_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$(?). *B.* Durch Umsetzung von 2 Mol Zimtsäurechlorid mit dem Reaktionsprodukt aus 1 Mol Malonester und 2 Atomen Natrium in Äther, neben 3-Phenyl-1-cinnamoyl-cyclopenten-(3)-dion-(2.5)-carbonsäure-(1)-äthylester(?) (LAMPE, MIŁOBĘDZKA, *B.* **46**, 2237). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). F: 107—109°. Löslich in Alkohol mit tiefroter, in konz. Schwefelsäure mit blaßgelber Farbe.

g) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_4$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{10}O_4$.

1. ***Benzil-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_{10}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 830)*. Absorptionsspektrum in Alkohol: HANTZSCH, SCHWIETE, *B.* **49**, 222. — Gibt beim Erwärmen mit überschüssigem Phosphorpentachlorid in Schwefelkohlenstoff Benzil-carbonsäure-(2)-chlorid, beim Erwärmen mit überschüssigem Thionylchlorid auf 80° 3-Chlor-3-benzoyl-phthalid. — Die Alkalisalze und Erdalkalisalze sind gelb. — $AgC_{15}H_9O_4$. Farblose Krystalle. Löslich in warmem Wasser und Acetonitril mit gelber Farbe.

Benzil-carbonsäure-(2)-methylester $C_{16}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Benzil-carbonsäure-(2) durch Einw von Methyljodid oder aus 3-Chlor-3-benzoyl-phthalid durch Kochen mit Natriummethylat-Lösung (HANTZSCH, SCHWIETE, *B.* **49**, 224). — Gelb. F: 117°. Absorptionsspektrum in Alkohol: H., SCH., *B.* **49**, 216, 222.

Benzil-carbonsäure-(2)-chlorid $C_{15}H_9O_3Cl = C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot COCl$. *B.* Durch Erhitzen von Benzil-carbonsäure-(2) mit überschüssigem Phosphorpentachlorid in Schwefelkohlenstoff (HANTZSCH, SCHWIETE, *B.* **49**, 223). — Farblose Krystalle (aus Chloroform oder Benzol). F: 61—63°. — Zerfällt bei der Destillation im Vakuum vollständig unter Bildung von Anthrachinon. Geht bei längerem Erhitzen in Chloroform-Lösung in 3-Chlor-3-benzoyl-phthalid über.

2. ***a-Oxo-2-benzoyl-phenylessigsäure, 2-Benzoyl-benzoylameisensäure, 2-Benzoyl-phenylglyoxylsäure, Benzophenonoxalsäure*** $C_{15}H_{10}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2H$.

Nitril, 2-Benzoyl-benzoylcyanid $C_{15}H_9O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CN$. *B.* Durch Erwärmen von 2-Benzoyl-benzoesäurechlorid mit Quecksilbercyanid im Rohr auf 155—165° (MARTIN, *Am. Soc.* **38**, 1143). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 70°. Sehr leicht löslich in Aceton, Äther, Benzol, Toluol, Eisessig und Essigester, löslich in Alkohol und Ligroin, unlöslich in Wasser.

3. ***a-Oxo-4'-formyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-[4-Formyl-benzoyl]-benzoesäure, 4'-Formyl-benzophenon-carbonsäure-(2), Benzophenon-aldehyd-(4')-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_{10}O_4 = OHC\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4'-Dibrommethyl-benzophenon-carbonsäure-(2) durch Erhitzen mit Schwefelsäure (D: 1,84) auf 70—80° oder durch Kochen mit Sodalösung (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 293981; *C.* **1916** II, 618; *Frdl.* **12**, 921). — Krystallwasserhaltige Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). Schmilzt wasserhaltig bei 135°, wasserfrei bei ca. 230°. — Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) auf 120—160° erhält man Anthrachinon-aldehyd-(2). Liefert ein bei 236—237° (Zers.) schmelzendes Semicarbazon und ein bei 192° schmelzendes Phenylhydrazon.

2. Oxo-carbonsäuren $C_{16}H_{12}O_4$.

1. ***a.γ-Dioxo-a.γ-diphenyl-propan-β-carbonsäure, Dibenzoylessigsäure*** bezw. ***a-Oxy-γ-oxo-a.γ-diphenyl-a-propylen-β-carbonsäure, β-Oxy-β-phenyl-a-benzoyl-acrylsäure, β-Oxy-a-benzoyl-zimtsäure*** $C_{16}H_{12}O_4 = (C_6H_5\cdot CO)_2CH\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5\cdot C(OH):C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ *(S. 830)*. *B.* Der Äthylester entsteht durch Einw. von Benzoylchlorid auf Benzoylessigsäureäthylester in verd. Natronlauge (BETTI, *G.* **45** I, 369).

Äthylester $C_{18}H_{16}O_4 = (C_6H_5\cdot CO)_2CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot C(OH):C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 831)*. *B.* s. o. bei der Säure. — Liefert beim Erwärmen mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in konz. Essigsäure auf 60° 3.5-Diphenyl-isoxazol-carbonsäure-(4)-äthylester (BETTI, *G.* **45** I, 370).

l-Menthylester $C_{26}H_{30}O_4 = (C_6H_5\cdot CO)_2CH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$ bezw. $C_6H_5\cdot C(OH):C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Natriumbenzoylessigsäure-l-menthylester durch Kochen mit Benzoylchlorid in Äther (RUPE, KÄGI, *A.* **420**, 76). — Nadeln (aus Alkohol). F: 138,5—139°. Ziemlich schwer löslich in Äther, Benzol, Benzin und Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: —64,07° (in Benzol; p = 10); Rotationsdispersion der Lösung in Benzol: R., K. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine gelbrote Färbung.

2. ***a.γ-Dioxo-a-phenyl-γ-[4-carboxy-phenyl]-propan, Dibenzoylmethan-carbonsäure-(4)*** $C_{16}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen.

Äthylester $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Terephthalsäurediäthylester und Acetophenon in Gegenwart von Natriumamid unter Kühlung (SMEDLEY,

Soc. **97,** 1491). — Rötliche Krystalle (aus Methanol). F: 97—98°. Löslich in Natronlauge. — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine rote Färbung.

3. Oxo-carbonsäuren $C_{17}H_{14}O_4$.

1. ***α.δ-Dioxo-α.δ-diphenyl-butan-β-carbonsäure, α.β-Dibenzoyl-propionsäure, Phenacyl-benzoyl-essigsäure*** $C_{17}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$.

β-Benzoyl-α-[4-chlor-benzoyl]-propionsäureäthylester $C_{19}H_{17}O_4Cl = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot C_6H_4Cl)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Phenacylbromid auf die Natriumverbindung des 4-Chlor-benzoylessigsäureäthylesters in Alkohol (THORP, BRUNSKILL, *Am. Soc.* **37,** 1262). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 63°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge 4-Chlor-diphenacyl.

α-Benzoyl-β-[4-chlor-benzoyl]-propionsäureäthylester $C_{19}H_{17}O_4Cl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von 4-Chlor-ω-brom-acetophenon auf Natrium-benzoylessigsäureäthylester in warmem Alkohol (THORP, BRUNSKILL, *Am. Soc.* **37,** 1263). — Nadeln (aus Alkohol). F: 92°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Einw. von wäßrig-alkoholischer Kalilauge 4-Chlor-diphenacyl.

α-Benzoyl-β-[4-brom-benzoyl]-propionsäureäthylester $C_{19}H_{17}O_4Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von 4.ω-Dibrom-acetophenon auf Natrium-benzoylessigsäureäthylester in Alkohol (HALE, THORP, *Am. Soc.* **35,** 267). — Nadeln (aus Alkohol). F: 81°. Leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Aceton, ziemlich leicht in Alkohol, Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit wäßrig-alkoh. Kalilauge 4-Brom-diphenacyl.

α.β-Bis-[4-brom-benzoyl]-propionsäureäthylester $C_{19}H_{16}O_4Br_2 = C_6H_4Br\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot C_6H_4Br)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von 4.ω-Dibrom-acetophenon auf die Natriumverbindung des 4-Brom-benzoylessigsäureäthylesters in Alkohol (HALE, THORP, *Am. Soc.* **35,** 271). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 75°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Aceton und Essigester, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge 4.4'-Dibrom-diphenacyl.

2. ***γ.γ'-Dioxo-γ.γ'-diphenyl-isovaleriansäure, β.β-Dibenzoyl-propionsäure*** $C_{17}H_{14}O_4 = (C_6H_5\cdot CO)_2CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{19}H_{18}O_4 = (C_6H_5\cdot CO)_2CH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Menge aus der Natriumverbindung des Dibenzoylmethans durch Erhitzen mit Jodessigsäureäthylester (ABELL, *Soc.* **101,** 996). — Prismen (aus Petroläther). F: 82—83°. — Wird durch Kalilauge unter Verseifung in β-Benzoyl-propionsäure und Benzoesäure gespalten.

3. ***α-Oxo-2-[α-benzoyl-äthyl]-phenylessigsäure, 2-[α-Benzoyl-äthyl]-phenylglyoxylsäure*** $C_{17}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-Methyl-indandion-(2.3) durch Einw. von Benzoylchlorid in alkal. Lösung (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **46,** 3049). — F: 203°. — Liefert ein bei 238° schmelzendes Bis-phenylhydrazon.

4. Oxo-carbonsäuren $C_{19}H_{18}O_4$.

1. ***β.ζ-Dioxo-δ.ζ-diphenyl-hexan-γ-carbonsäure, β-Phenyl-α-acetyl-γ-benzoyl-buttersäure, β-Phenacyl-α-acetyl-hydrozimtsäure*** $C_{19}H_{18}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{21}H_{22}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (*S. 834*). *B.* Aus Benzalacetophenon und Acetessigester in Gegenwart von wenig Natriumäthylat in Alkohol (DIECKMANN, v. FISCHER, *B.* **44,** 969). — F: 120—121°. — Liefert bei der Einw. von Natriumäthylat oder Piperidin in alkoh. Lösung 2.4-Diphenyl-cyclohexanol-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester bezw. 2.4-Diphenyl-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester.

2. ***δ.ε-Dioxo-β-methyl-γ.ε-diphenyl-pentan-β-carbonsäure, α.α-Dimethyl-β-phenyl-β-phenylglyoxyl-propionsäure*** bezw. ***δ-Oxy-ε-oxo-β-methyl-γ.ε-diphenyl-γ-amylen-β-carbonsäure*** $C_{19}H_{18}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot C(OH){:}C(C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters mit Natriummethylat in Methanol + Äther (KOHLER, GILMAN, *Am. Soc.* **41,** 692). — Gelbe Krystalle (aus Methanol). F: 145°. Leicht löslich in Methanol.

Dioxim $C_{19}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Oxo-3.3-dimethyl-4-phenyl-5-benzoyl-2.3-dihydro-furan durch Kochen mit Hydroxylamin in Alkohol (KOHLER, GILMAN, *Am. Soc.* **41**, 691). — Krystalle (aus Methanol). F: 186°. Löslich in Alkalien und konz. Säuren.

Äthylester $C_{21}H_{22}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Oxo-3.3-dimethyl-4-phenyl-5-benzoyl-2.3-dihydro-furan durch Einw. von Alkohol und Chlorwasserstoff (KOHLER, GILMAN, *Am. Soc.* **41**, 691). — Gelbe Nadeln. F: 93°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und siedender Essigsäure α.α-Dimethyl-β-phenyl-γ-benzoyl-buttersäure.

3. ***α.ε-Dioxo-α.γ-diphenyl-hexan-β-carbonsäure, β-Phenyl-γ-acetyl-α-benzoyl-buttersäure*** $C_{19}H_{18}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{21}H_{22}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzalaceton und Benzoylessigester in Gegenwart von wenig Natriumalkoholat oder Piperidin (DIECKMANN, v. FISCHER, *B.* **44**, 971). — Nadeln. F: 100—101°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, mäßig in Alkohol und Äther. — Liefert bei der Einw. von Natriumalkoholat oder Piperidin in der Wärme 2.6-Diphenyl-cyclohexanol-(2)-on-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester. Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure entsteht 2.6-Diphenyl-cyclohexen-(2)-on-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester.

4. ***β.ζ-Dioxo-δ.ε-diphenyl-hexan-γ-carbonsäure, β.γ-Diphenyl-γ-formyl-α-acetyl-buttersäure*** $C_{19}H_{18}O_4 = OHC\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{21}H_{22}O_4 = OHC\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzalacetessigester und Phenylacetaldehyd in Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol bei 5—10° (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **97**, 279). — Blättchen mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). F: 149° (Zers.). Die krystallwasserfreie Verbindung ist ein Öl, das an der Luft in das wasserhaltige Produkt übergeht. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Liefert bei der Vakuumdestillation α-Phenyl-zimtaldehyd und Acetessigester. Bei der Einw. von alkoh. Salzsäure entsteht eine Verbindung $C_{23}H_{28}O_5$ (s. u.).

Verbindung $C_{23}H_{28}O_5$. *B.* Aus β.ζ-Dioxo-δ.ε-diphenyl-hexan-γ-carbonsäureäthylester durch Einw. von alkoh. Salzsäure (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **97**, 282). — Prismen (aus Petroläther). F: 79—81°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. Sehr beständig gegen Alkalien. Liefert bei der Destillation im Vakuum eine Verbindung $C_{23}H_{26}O_4$ (s. u.).

Verbindung $C_{23}H_{26}O_4$. *B.* Aus der Verbindung $C_{23}H_{28}O_5$ (s. o.) durch Destillation im Vakuum (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **97**, 283). — Nadeln (aus Alkohol oder Äther). F: 129° bis 130°. Leicht löslich in Benzol, Aceton, Chloroform und Essigester. — Entfärbt Brom-Lösung sofort. Sehr beständig gegen Alkali.

5. **α.ε-Dioxo-ζ-methyl-α.γ-diphenyl-heptan-β-carbonsäure, β-Phenyl-γ-isobutyryl-α-benzoyl-buttersäure** $C_{21}H_{22}O_4 = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{23}H_{26}O_4 = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Isopropyl-styryl-keton und Benzoylessigester in Gegenwart von wenig Natriumalkoholat oder Piperidin in Alkohol (DIECKMANN, v. FISCHER, *B.* **44**, 972). — Nadeln. F: 98—99°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in Alkohol und Äther. — Wird durch Natriumalkoholat-Lösung zum Teil in die Komponenten gespalten; daneben entsteht 1.1-Dimethyl-2.4-diphenyl-cyclohexanol-(2)-on-(6)-carbonsäure-(3)-äthylester, der auch in geringer Menge durch Kochen der alkoh. Lösung in Gegenwart von Piperidin erhalten wird.

6. **α.ε-Dioxo-ζ.ζ-dimethyl-α.γ-diphenyl-heptan-β-carbonsäure, β-Phenyl-γ-pivaloyl-α-benzoyl-buttersäure** $C_{22}H_{24}O_4 = (CH_3)_3C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{24}H_{28}O_4 = (CH_3)_3C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzalpinakolin und Benzoylessigester in Gegenwart von wenig Natriumalkoholat in Alkohol (DIECKMANN, v. FISCHER, *B.* **44**, 974). — Prismen. F: 141°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol und Äther. — Wird durch Natriumalkoholat-Lösung in die Komponenten gespalten.

h) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_4$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{15}H_8O_4$.

1. ***Anthrachinon-carbonsäure-(1)*** $C_{15}H_8O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot CO_2H$ *(S. 834)*. *B.* Man erhitzt 1-Methyl-anthrachinon mit Salpetersäure im Einschlußrohr auf 160° (O. FISCHER, SAPPER, *J. pr.* [2] **83**, 205). Aus Aceanthrenchinon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 436) beim Kochen mit einem großen Überschuß an Chromsäure in Eisessig (LIEBERMANN, ZSUFFA, *B.* **44**, 209, 852; vgl. BASF, D. R. P. 280092; *C.* **1914** II, 1292; *Frdl.* **12**, 485). Bei kurzem Kochen von Anthrachinon-carbonsäure-(1)-nitril mit starker Schwefelsäure (ULLMANN, VAN DER SCHALK, *B.* **44**, 129; *A.* **388**, 205; U., D. R. P. 243788; *C.* **1912** I, 761; *Frdl.* **10**, 598). — Leicht löslich in Aceton, Nitrobenzol und Pyridin, löslich in Eisessig, schwer löslich in siedendem Alkohol und Benzol, sehr wenig in Äther (U., v. D. SCH.). — Bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbad entsteht 5-Nitro-anthrachinon-carbonsäure-(1) (U., v. D. SCH., *A.* **388**, 208). Beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat-Lösung entsteht „Oxazonanthron" (Formel I; Syst. No. 4298) (U., v. D. SCH., *B.* **44**, 129; *A.* **388**, 211). Liefert beim Kochen mit Phenylhydrazin und Eisessig „Phenylpyridazonanthron" (Formel II; Syst. No. 3598) (U., D. R. P. 230454; *C.* **1911** I, 441; *Frdl.* **10**, 751; vgl. a. U., v. D. SCH., *A.* **388**, 212). — Färbt sich beim Erhitzen mit Natronkalk rosa (F., S.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (F., S.). — Die Alkalisalze sind in überschüssiger Alkalilauge fast unlöslich (F., S.; U., v. D. SCH., *A.* **388**, 206).

I. (O, N, CO, C, CO) II. (C_6H_5, N, N, CO, C, CO)

Äthylester $C_{17}H_{12}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 835)*. F: 170° (KRASSOWSKI, Ж. **46**, 1072; *C.* **1915** I, 999).

Chlorid $C_{15}H_7O_3Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot COCl$. Gibt mit Hydrazinhydrat „Pyridazonanthron" (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3598) (ULLMANN, VAN DER SCHALK, *B.* **44**, 128; *A.* **388**, 211; U., D. R. P. 230454; *C.* **1911** I, 441; *Frdl.* **10**, 751). Liefert mit Benzol und $AlCl_3$ 1-Benzoyl-anthrachinon; bei Einw. von Chlorbenzol erhält man 1-[4-Chlor-benzoyl]-anthrachinon neben einer bei 177° schmelzenden Verbindung[1]) (SCHAARSCHMIDT, *B.* **48**, 835, 837).

(NH, N, CO, C, CO)

Nitril, 1-Cyan-anthrachinon $C_{15}H_7O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot CN$ *(S. 835)*. *B.* Man diazotiert 1-Amino-anthrachinon mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung und setzt die entstandene Diazoniumverbindung mit Kaliumcuprocyanid-Lösung um (ULLMANN, VAN DER SCHALK, *B.* **44**, 129; *A.* **388**, 203; U., D. R. P. 243788; *C.* **1912** I, 761; *Frdl.* **10**, 598). Beim Erhitzen von 1-Chlor-anthrachinon mit Cuprocyanid und Pyridin auf 150° (Höchster Farbw., D. R. P. 271790; *C.* **1914** I, 1383; *Frdl.* **11**, 593). {Durch Destillieren von Anthrachinon-sulfonsäure-(1) . . . mit Cyankalium (D.)}; vgl. hierzu U., v. D. SCH., *A.* **388**, 204). — Schwach farbige Blättchen (aus Toluol oder Eisessig). F: 249° (korr.) (U., v. D. SCH.), 247° (H. F.). Löslich in 30 Tln. siedendem Eisessig oder Toluol; sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin (U., v. D. SCH., *A.* **388**, 204). — Gibt eine blaue Küpe (H. F.).

4-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(1) $C_{15}H_7O_4Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl\cdot CO_2H$ *(S. 835)*. *B.* Man diazotiert 4-Chlor-1-amino-anthrachinon, behandelt die entstandene Diazoniumverbindung mit Kaliumcuprocyanid und verseift das erhaltene Nitril mit heißer Schwefelsäure (ULLMANN, D. R. P. 243788; *C.* **1912** I, 761; *Frdl.* **10**, 598). Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 4-Chlor-1-methyl-anthrachinon in Nitrobenzol bei 160—170° (BASF, D. R. P. 259365; *C.* **1913** I, 1741; *Frdl.* **11**, 595). Beim Erhitzen von 4-Chlor-1-methyl-anthrachinon mit Schwefelsäuremonohydrat auf 120° (ULLMANN, MINAJEFF, *A.* **388**, 217) oder mit rauchender Schwefelsäure (40% SO_3) auf 120° (O. FISCHER, SAPPER, *J. pr.* [2] **83**, 207). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 229° (korr.) (U., M.), 229—230° (BASF). Leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Toluol (U.). — Beim Kochen mit Zinkstaub und Ammoniak entsteht Anthracen-carbonsäure-(1) (F., S.).

---

[1]) In dieser Verbindung scheint das Lacton der 9-Oxy-10-oxo-9-[4-chlor-phenyl]-9.10-dihydro-anthracen-carbonsäure-(1) (s. nebenstehende Formel) vorzuliegen; vgl. dazu die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] veröffentlichten Arbeiten von SCHOLL (*B.* **61**, 976) und SCH., DEHNERT, WANKE (*A.* **493**, 56).

(OC—O, C_6H_4Cl, C, CO)

2(oder 3 oder 6 oder 7) - Chlor - anthrachinon - carbonsäure - (1) $C_{15}H_7O_4Cl = C_{14}H_6O_2Cl \cdot CO_2H$. *B.* Aus „β-Chlor-aceanthrenchinon" (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 437) bei Oxydation mit Chromsäure in siedendem Eisessig (BUTESCU, *B.* **46**, 213). — Gelbe Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). F: 260°.

5(oder 8)-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(1) $C_{15}H_7O_4Cl = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Aus „α-Chlor-aceanthrenchinon" (Erg. Bd. VII/VIII, S. 437) bei Oxydation mit Chromsäure in siedendem Eisessig (BUTESCU, *B.* **46**, 213). — Blättchen (aus Essigester). F: 205°. Sublimiert in gelben Nadeln. Löslich in Benzol, Alkohol und Äther.

4.5-Dichlor-anthrachinon-carbonsäure-(1) $C_{15}H_6O_4Cl_2 = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_2Cl \cdot CO_2H$. *B.* Aus Dichlor-aceanthrenchinon (4.5-Dichlor-1.9-oxalyl-anthracen; Ergw. Bd. VII/VIII, S. 437) bei Oxydation mit Chromsäure in siedendem Eisessig (BUTESCU, *B.* **46**, 214). — Gelbe Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). F: 240°.

4.8-Dichlor-anthrachinon-carbonsäure-(1) $C_{15}H_6O_4Cl_2 = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_2Cl \cdot CO_2H$. *B.* Aus Dichlor-aceanthrenchinon (4.8-Dichlor-1.9-oxalyl-anthracen; Ergw. Bd. VII/VIII, S. 437) bei Oxydation mit Chromsäure in siedendem Eisessig (BUTESCU, *B.* **46**, 213). — Krystalle (aus 50%iger Essigsäure). F: 250°. Leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol und Eisessig.

x.x - Dichlor - anthrachinon - carbonsäure - (1) $C_{15}H_6O_4Cl_2 = C_{14}H_5O_2Cl_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man leitet Chlor in eine Lösung von Anthrachinon-carbonsäure-(1) in konz. Schwefelsäure bei 125° in Gegenwart einer geringen Menge Jod ein (BAYER & Co., D. R. P. 255121; *C.* **1913** I, 348; *Frdl.* **11**, 596). — Krystalle (aus Eisessig). F: 240—241°.

2 - Brom - anthrachinon - carbonsäure - (1) $C_{15}H_7O_4Br = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 2-Brom-1-cyan-anthrachinon mit 80%iger Schwefelsäure (ULLMANN, VAN DER SCHALK, *A.* **388**, 207). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 292° (korr.). Unlöslich in Äther und Ligroin, sehr wenig löslich in Alkohol, wenig in Eisessig und Toluol, leicht in siedendem Pyridin und siedendem Nitrobenzol. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber, in rauchender Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

Nitril, 2-Brom-1-cyan-anthrachinon $C_{15}H_6O_2NBr = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br \cdot CN$. *B.* Man diazotiert 2-Brom-1-amino-anthrachinon und setzt die entstandene Diazoniumverbindung mit Kaliumcuprocyanid-Lösung um (ULLMANN, VAN DER SCHALK, *A.* **388**, 206; SCHAARSCHMIDT, *A.* **405**, 115). — Schwach gefärbte Krystalle (aus Eisessig oder Nitrobenzol). F: 302° (unkorr.) (SCHAA., *A.* **405**, 116), 308° (korr.) (U., v. D. SCH.). Leicht löslich in siedendem Nitrobenzol und Pyridin, schwer in siedendem Toluol und Eisessig (U., v. D. SCH.). — Gibt eine blaue Küpe (SCHAA., *A.* **405**, 116). Liefert beim Kochen mit Rhodanbenzol, Kaliumcarbonat und Amylalkohol 2-Phenylmercapto-1-cyan-anthrachinon (SCHAA., *A.* **409**, 75). Gibt beim Kochen mit Thio-p-kresol und Kaliumcarbonat in Amylalkohol 2-p-Tolylmercapto-1-cyan-anthrachinon; analog verlaufen die Reaktionen mit 1-Mercapto-anthrachinon, 2-Mercapto-anthrachinon und 1.5-Dimercapto-anthrachinon (SCHAA., *A.* **409**, 72; D. R. P. 269800; *C.* **1914** I, 720; *Frdl.* **11**, 670). Beim Kochen mit 1-Amino-anthrachinon, Natriumacetat und Nitrobenzol entsteht [Anthrachinonyl-(1)]-[1-cyan-anthrachinonyl-(2)]-amin; analog verlaufen die Reaktionen mit anderen Aminen (SCHAA., *A.* **405**, 120; D. R. P. 269800; *B.* **50**, 164 Anm.); nach ULLMANN (*B.* **50**, 404) reagieren diese Verbindungen bei Abwesenheit von Kupfer nur in äußerst geringem Betrage miteinander. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (U., v. D. SCH.).

5-Nitro-anthrachinon-carbonsäure-(1) $C_{15}H_7O_6N = O_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Anthrachinon-carbonsäure-(1) beim Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbad (ULLMANN, VAN DER SCHALK, *A.* **388**, 208). Beim Erwärmen von 5-Nitro-1-cyan-anthrachinon mit 80%iger Schwefelsäure (U., v. D. SCH., *A.* **388**, 209). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). Zersetzt sich oberhalb 330°. Leicht löslich in siedendem Aceton, Nitrobenzol und Pyridin, schwer in siedendem Alkohol, Eisessig und Toluol, unlöslich in Äther und Ligroin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber, in rauchender Schwefelsäure mit braungelber Farbe.

Nitril, 5-Nitro-1-cyan-anthrachinon $C_{15}H_6O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot CN$. *B.* Man diazotiert 5-Nitro-1-amino-anthrachinon und setzt die entstandene Diazoniumverbindung mit Kaliumcuprocyanid-Lösung um (ULLMANN, VAN DER SCHALK, *A.* **388**, 209). — Schwach gelbliche Blättchen. Schmilzt gegen 390°. Unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Eisessig und Toluol, leicht in siedendem Pyridin und Nitrobenzol.

x-Nitro-anthrachinon-carbonsäure-(1) $C_{15}H_7O_6N = O_2N \cdot C_{14}H_6O_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus x-Nitro-1-methyl-anthrachinon beim Erhitzen mit Salpetersäure auf 200° unter Druck (O. FISCHER, ZIEGLER, *J. pr.* [2] **86**, 293). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei ca. 270°. Fast unlöslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure, löslich in heißer konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe; mit roter Farbe löslich in Alkalien und Ammoniak.

2. ***Anthrachinon-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_8O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$ *(S. 835)*. *B.* Aus 2-Methyl-anthracen beim Erhitzen mit Salpetersäure im Einschlußrohr auf 170° (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **92**, 52). Aus 9.10-Dibrom-2-methyl-anthracen bei der Oxydation mit überschüssiger Chromsäure in Eisessig (F., *J. pr.* [2] **92**, 51). Man leitet Chlor in eine Lösung von 2-Methyl-anthrachinon in Nitrobenzol bei 160° ein (BASF, D. R. P. 250742; *C.* **1912** II, 1243; *Frdl.* **11**, 594). Man verseift das Nitril (s. u.) durch kurzes Kochen mit starker Schwefelsäure (ULLMANN, D. R. P. 243788; *C.* **1912** I, 761; *Frdl.* **10**, 598). — F: 290—292° (KRASSOWSKI, Ж. **46**, 1069; *C.* **1915** I, 999; U.). — Gibt beim Erhitzen mit 1.2-Diamino-anthrachinon oder 2.3-Diamino-anthrachinon und $95^0/_0$iger Schwefelsäure auf 150° bis 160° gelbe Küpenfarbstoffe (SCHAARSCHMIDT, D. R. P. 251480; *C.* **1912** II, 1505; *Frdl.* **11**, 645). Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Alkalilauge färbt sich die wäßr. Lösung nicht rot (KR.; vgl. dagegen WEILER, *B.* **7**, 1187). — Ammoniumsalz. Nadeln (aus verd. Ammoniak). Schwer löslich in Wasser (F.). In trocknem Zustande unbeständig. Geht bei 100—110° schnell in die freie Säure über. — $NaC_{15}H_7O_4 + H_2O$. Prismen (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (F.). — $Ba(C_{15}H_7O_4)_2 + 3H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser (F.).

Äthylester $C_{17}H_{12}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 836)*. Schwach gelbe Nadeln. F: 146—147° (KRASSOWSKI, Ж. **46**, 1070; *C.* **1915** I, 999).

Anthrachinon-carbonsäure-(2)-carbäthoxymethylester, [Anthrachinon-carboyl-(2)]-glykolsäureäthylester $C_{19}H_{14}O_6 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Anthrachinon-carbonsäure-(2) und Chloressigsäureäthylester in Gegenwart von wenig Triäthylamin bei 140—145° (BASF, D. R. P. 268621; *C.* **1914** I, 310; *Frdl.* **11**, 206). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig oder Benzol). F: 139—140°. Löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Benzol; unlöslich in Wasser, verd. Säuren und Alkalien. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist citronengelb.

Anthrachinon-carbonsäure-(2)-chlorid $C_{15}H_7O_3Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot COCl$ *(S. 836)*. Gelbe Tafeln (aus Benzol). F: 146—147° (KRASSOWSKI, Ж. **46**, 1070; *C.* **1915** I, 999).

Anthrachinon-carbonsäure-(2)-amid $C_{15}H_9O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 836)*. Nadeln (aus Benzol). F: 291—292° (KRASSOWSKI, Ж. **46**, 1070; *C.* **1915** I, 999).

Anthrachinon-carbonsäure-(2)-nitril, 2-Cyan-anthrachinon $C_{15}H_7O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Brom-anthrachinon mit Cuprocyanid und Pyridin auf 180° unter Druck (Höchster Farbw., D. R. P. 275517; *C.* **1914** II, 278; *Frdl.* **12**, 444). Man diazotiert 2-Amino-anthrachinon und setzt die entstandene Diazoniumverbindung mit Kaliumcuprocyanid-Lösung um (ULLMANN, D. R. P. 243788; *C.* **1912** I, 761; *Frdl.* **10**, 598). — Blättchen (aus Nitrobenzol).

1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_7O_4Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl \cdot CO_2H$. *B.* Man leitet Stickoxyde in eine Lösung von 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon in Trichlorbenzol bei 160° ein (BASF, D. R. P. 250742; *C.* **1912** II, 1243; *Frdl.* **11**, 594). Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon in Nitrobenzol bei 160° oder in eine Lösung von 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon und 1.3-Dinitro-benzol in Trichlorbenzol bei 180° (BASF). Aus 1-Chlor-anthrachinon-aldehyd-(2) durch Oxydation mit Natriumbichromat in siedendem Eisessig (ULLMANN, BINCER, *B.* **49**, 746). Beim Kochen von 1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2)-nitril mit starker Schwefelsäure (U., B., *B.* **49**, 736). — Gelbliche Krystalle (aus Eisessig oder Nitrobenzol), hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 267° (BASF, D. R. P. 247411; *C.* **1912** II, 213; *Frdl.* **10**, 602), 272° (korr.) (U., B., *B.* **49**, 737). Löslich in siedendem Alkohol, Äther und Eisessig, sehr wenig löslich in kaltem Äther, Ligroin, Benzol und heißem Wasser (U., B.; BASF, D. R. P. 247411). — Gibt beim Kochen mit Ammoniak und Kupferoxyd 1-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(2); beim Kochen mit wäßr. Methylamin-Lösung entsteht 1-Methylamino-anthrachinon-carbonsäure-(2); analog verläuft die Reaktion mit anderen Aminoverbindungen und mit Piperidin (BASF, D. R. P. 247411). Überführung in ein Benzanthron-Derivat durch Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure auf 120°: BASF, D. R. P. 269850; *C.* **1914** I, 721; *Frdl.* **11**, 706.

Methylester $C_{16}H_9O_4Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit Methanol und konz. Schwefelsäure (ULLMANN, BINCER, *B.* **49**, 747). — Gelbe Blättchen (aus Aceton). F: 161,5° (korr.). Schwer löslich in Methanol und Äther, löslich in Aceton und Eisessig, sehr leicht löslich in Benzol und Nitrobenzol mit schwach gelber Farbe.

Äthylester $C_{17}H_{11}O_4Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Blaßgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 142° (BASF, D. R. P. 256344; *C.* **1913** I, 759; *Frdl.* **11**, 597). — Kondensiert sich mit Aminen in Gegenwart von Kupferchlorür leichter als die freie Säure.

Benzylester $C_{22}H_{13}O_4Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) und Benzylchlorid bei mehrstündigem Kochen

oder bei halbstündigem Erwärmen auf 95—100° in Gegenwart von Pyridin (BASF, D.R.P. 267211, 268621; *C.* **1913** II, 2067; **1914** I, 310; *Frdl.* **11**, 206, 598). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 135—136°. Leicht löslich in siedendem Eisessig und höhersiedenden Lösungsmitteln, schwer in kaltem Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

Chlorid $C_{15}H_6O_3Cl_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl \cdot COCl$. *B.* Man kocht 1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit Phosphorpentachlorid in Toluol (SCHAARSCHMIDT, HERZENBERG, *B.* **51**, 1233). — Hellgelbe Nadeln.

Nitril, 1-Chlor-2-cyan-anthrachinon $C_{15}H_6O_2NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl \cdot CN$. *B.* Man diazotiert 1-Chlor-2-amino-anthrachinon mit Natriumnitrit in konz. Schwefelsäure und setzt das Diazoniumsalz in Wasser mit Kaliumcuprocyanid-Lösung um (ULLMANN, BINCER, *B.* **49**, 735). — Hellgelbes Krystallpulver (aus Benzol und Eisessig). F: 248,5° (korr.). Unlöslich in Äther, Alkohol und Ligroin, löslich in heißem Eisessig und Benzol, sehr leicht löslich in heißem Nitrobenzol und heißem Pyridin mit gelber Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotgelber Farbe.

3-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_7O_4Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl \cdot CO_2H$ *(S. 836)*. *B.* Aus 3.ω.ω.ω-Tetrachlor-2-methyl-anthrachinon durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (BASF, D. R. P. 254450; *C.* **1913** I, 345; *Frdl.* **11**, 546). Beim Kochen von 3-Chlor-anthrachinon-aldehyd-(2) mit Natriumbichromat und Eisessig (ULLMANN, DASGUPTA, *B.* **47**, 561). — Beim Kochen mit Phenol, Kaliumcarbonat und Kupferpulver entsteht 3-Phenoxy-anthrachinon-carbonsäure-(2) (U., D., *B.* **47**, 565). Gibt beim Kochen mit 1 Mol 1-Mercapto-anthrachinon und 2 Mol Natronlauge ein Kondensationsprodukt, das beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure 2.3;5.6-Diphthalyl-thioxanthon liefert (SANDER, D. R. P. 253983; *C.* **1913** I, 86; *Frdl.* **11**, 680). Überführung in 3-p-Toluolsulfamino-anthrachinon-carbonsäure-(2) durch Kochen mit p-Toluolsulfamid in Wasser bei Gegenwart von Soda und Kupfersulfat: AGFA, D. R. P. 293100; *C.* **1916** II, 292; *Frdl.* **12**, 446. Gibt beim Erhitzen mit konz. Ammoniak und etwas Kupferpulver im Einschlußrohr auf 160—180° 3-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(2); beim Kochen mit Anilin, Kaliumacetat und Kupferacetat entsteht 3-Anilino-anthrachinon-carbonsäure-(2); reagiert entsprechend mit β-Naphthylamin (U., D., *B.* **47**, 562).

Äthylester $C_{17}H_{11}O_4Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man kocht 3-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit alkoh. Schwefelsäure (ULLMANN, DASGUPTA, *B.* **47**, 561). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 153—154° (korr.). Schwer löslich in Äther und Ligroin, leicht in heißem Alkohol, sehr leicht in Benzol, Eisessig und Pyridin.

1.4-Dichlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_6O_4Cl_2 = C_6H_4(CO)_2C_6HCl_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man führt 4-Chlor-1-amino-2-methyl-anthrachinon in 1.4-Dichlor-2-methyl-anthrachinon über, löst in Nitrobenzol und leitet Chlor bei 160° ein (BASF, D. R. P. 250742; *C.* **1912** II, 1243; *Frdl.* **11**, 594). — Citronengelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 246—248°.

x.x-Dichlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_6O_4Cl_2 = C_{14}H_5O_2Cl_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Anthrachinon-carbonsäure-(2) in konz. Schwefelsäure bei 125° in Gegenwart von wenig Jod (BAYER & Co., D. R. P. 255121; *C.* **1913** I, 348; *Frdl.* **11**, 596). — Hellgelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 300°. — Beim Erwärmen mit p-Toluidin entsteht ein grüner Farbstoff. — Löst sich in konz. Schwefelsäure und in Alkalien mit gelber Farbe.

1-Jod-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_7O_4I = C_6H_4(CO)_2C_6H_2I \cdot CO_2H$. *B.* Aus diazotierter 1-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(2) beim Kochen mit Kaliumjodid-Lösung (SCHOLL, *M.* **34**, 1024). — Hellgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 266—267°. — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Bildung von Anthrachinon-carbonsäure-(2). Gibt beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 265° Dianthrachinonyl-(1.1')-dicarbonsäure-(2.2'). Beim Erwärmen mit Anilin entsteht 1-Anilino-anthrachinon-carbonsäure-(2); reagiert analog mit p-Toluidin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit braunroter, in Alkalien und Ammoniak mit hellroter Farbe.

1-Nitro-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_7O_6N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Bei Oxydation von 1-Nitro-2-methyl-anthrachinon mit verd. Salpetersäure im Einschlußrohr (TERRES, *B.* **46**, 1639) oder besser mit Chromsäure in siedender 62°/₀iger Salpetersäure (BASF, D. R. P. 229394; *C.* **1911** I, 178; *Frdl.* **10**, 601). — Schwach gefärbte Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 283° (unkorr.) (T.), 285—287° (geringe Zersetzung bei 273°) (BASF). Leicht löslich in heißem Aceton, fast unlöslich in Äther und Ligroin (T.). — Bei Reduktion mit warmer Natriumsulfid-Lösung entsteht 1-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(2) (T.). Gibt beim Kochen mit Anilin 1-Anilino-anthrachinon-carbonsäure-(2) (BASF, D. R. P. 247411; *C.* **1912** II, 213; *Frdl.* **10**, 602).

Äthylester $C_{17}H_{11}O_6N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Hellgelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 232—233° (BASF, D. R. P. 256344; *C.* **1913** I, 759; *Frdl.* **11**, 597).

Amid $C_{15}H_8O_5N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man kocht 1-Nitro-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit Phosphorpentachlorid in Benzol und behandelt das Reaktionsgemisch mit alkoh. Ammoniak unter Kühlung (TERRES, *B.* **46**, 1639). — Gelbe Blätter oder fast farblose Prismen (aus Eisessig). F: 299—301° (unkorr.). Schwer löslich in tiefsiedenden Lösungsmitteln. — Gibt bei Reduktion mit Ammoniumsulfid-Lösung 1-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(2)-amid. Sehr beständig gegen siedende Natronlauge. Beim Kochen mit Anilin erhält man eine violette Lösung.

5-Nitro-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_7O_6N = O_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot CO_2H$ (vgl. auch den übernächsten Artikel). *B.* Man erwärmt 5-Nitro-anthrachinon-aldehyd-(2) mit Chromsäure-Lösung, Eisessig und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (ECKERT, *M.* **35**, 293). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). Leicht löslich in heißem Toluol, Chlorbenzol und Eisessig. — Gibt beim Kochen mit methylalkoholischer Natronlauge 5-Methoxy-anthrachinon-carbonsäure-(2). Die gelbe Lösung in warmem Anilin wird beim Kochen violett. — Mit gelber Farbe löslich in konz. Schwefelsäure. — $NaC_{15}H_6O_6N$. Gelbliche Nadeln.

Amid $C_{15}H_8O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 5-Nitro-anthrachinon-carbonsäure-(2) bei nacheinanderfolgender Umsetzung mit Thionylchlorid und Ammoniak (ECKERT, *M.* **35**, 295). — Schuppen (aus Eisessig oder Nitrobenzol). F: 330° (Zers.). — Bei der Einw. von Kaliumhypobromit-Lösung entsteht 5-Nitro-2-amino-anthrachinon.

5(oder 8)-Nitro-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_7O_6N = O_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot CO_2H$, im *Hptw.* *(S. 836)* als x-Nitro-anthrachinon-carbonsäure-(2) beschrieben. Zur Konstitution vgl. BAYER & Co., D. R. P. 262469; *C.* **1913** II, 553; *Frdl.* **11**, 687. — Verhalten bei nacheinanderfolgendem Behandeln mit p-Toluidin und heißer konzentrierter Schwefelsäure: B. & Co.

1-Chlor-x-nitro-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_6O_6NCl = O_2N\cdot C_{14}H_5O_2Cl\cdot CO_2H$. *B.* Durch Nitrieren von 1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) (BASF, D. R. P. 247411; *C.* **1912** II, 213; *Frdl.* **10**, 603). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Löslich in Alkohol, Eisessig und Nitrobenzol, schwer löslich in heißem Wasser. Wird aus der orangegelben Lösung in Alkalien durch Mineralsäure, nicht aber durch Essigsäure gefällt. — Beim Kochen mit β-Naphthylamin, Sodalösung und Kupferoxyd entsteht x-Nitro-1-β-naphthylamino-anthrachinon-carbonsäure-(2).

3. ***Phenanthrenchinon-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_8O_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 836)*. *B.* Bei stundenlangem Kochen von 2.7-Dimethyl-phenanthrenchinon mit Chromsäure in Eisessig oder verd. Schwefelsäure (LIEBERMANN, *B.* **45**, 1202; L., KARDOS, *B.* **46**, 201). — Rote Nadeln (aus Eisessig oder durch Sublimation). Schmilzt nicht bis 310°. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol; die Lösung in Sodalösung ist orangefarben.

[Formel: CO·CO … ·CO_2H]

2. Oxo-carbonsäuren $C_{16}H_{10}O_4$.

1. ***2-Methyl-anthrachinon-carbonsäure-(1)*** $C_{16}H_{10}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO_2H$ [1]). *B.* Aus „β-Methyl-aceanthrenchinon" (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 438) beim Kochen mit Chromsäure in Eisessig (BUTESCU, *B.* **46**, 213). — Hellgelbe Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). F: 265° (B., Priv.-Mitt.).

2. ***3-Methyl-anthrachinon-carbonsäure-(1)*** $C_{16}H_{10}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-anthrachinon durch Oxydation mit Chromsäure in siedendem Eisessig (WACHENDORFF, ZINCKE, *B.* **10**, 1483) oder mit Chlor in Nitrobenzol bei 160—170° (BASF, D. R. P. 259365; *C.* **1913** I, 1741; *Frdl.* **11**, 595). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 244—246° (W., Z.), 246—247° (BASF). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat Anthrachinon-dicarbonsäure-(1.3) (BASF).

3. x.x-Dimethylmalonyl-diphenyl-carbonsäure-(2) $C_{18}H_{14}O_4$ =

$C_6H_5\cdot C_6H_3(CO_2H){<}{}^{CO}_{CO}{>}C(CH_3)_2$ oder $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3{<}{}^{CO}_{CO}{>}C(CH_3)_2$. *B.* Aus „β-Fluorenondimethylindandion" (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 484) beim Kochen mit Natronlauge (FREUND, FLEISCHER, *A.* **414**, 53). — Nadeln (aus Alkohol + Chloroform). F: 237—238°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther, Petroläther, Ligroin und Benzol; leicht löslich in Sodalösung und Ammoniak.

---

[1]) Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] MAYER, FLECKENSTEIN, GÜNTHER, *B.* **63**, 1466, 1471.

4. γ-Oxo-α-[2-oxo-cyclopentyl]-α.γ-diphenyl-propan-β-carbonsäure, β-[2-Oxo-cyclopentyl]-β-phenyl-α-benzoyl-propionsäure $C_{21}H_{20}O_4$ = $H_2C\cdot CO$ / $H_2C\cdot CH_2$ >$CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2H)\cdot CO\cdot C_6H_5$.

Äthylester-disemicarbazon $C_{25}H_{30}O_4N_6$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_5H_7\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(C_6H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man läßt Benzalbenzoylessigsäureäthylester auf Cyclopentanon in wenig Benzol in Gegenwart von Piperidin oder Diäthylamin bei Zimmertemperatur einwirken und setzt das Reaktionsprodukt mit Semicarbazid um (CRUIKSHANKS, *J. pr.* [2] **89**, 196). — Krystalle (aus Alkohol). F: 200° (Zers.).

i) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_4$.

1. β-[Anthrachinonyl-(2)]-acrylsäure $C_{17}H_{10}O_4$ = $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von Anthrachinon-aldehyd-(2) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (ECKERT, *M.* **35**, 290; BAYER & Co., D. R. P. 282265; *C.* **1915** I, 516; *Frdl.* **12**, 447). Entsteht in geringer Ausbeute beim Kochen von ω.ω-Dibrom-2-methyl-anthrachinon mit Eisessig und Kaliumacetat (E.; B. & Co.). — Blaßgelbe Nadeln (aus Chlorbenzol oder Nitrobenzol). F: 335°; sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (E.). — Bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung entsteht Anthrachinon-aldehyd-(2) (E.). Gibt bei Einw. von Salpeterschwefelsäure unter Kühlung 5-Nitro-anthrachinon-aldehyd-(2) (E.). — $NaC_{17}H_9O_4$. Gelbliche Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und Wasser (E.; B. & Co.).

β-[3-Chlor-anthrachinonyl-(2)]-acrylsäure $C_{17}H_9O_4Cl$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 3-Chlor-anthrachinon-aldehyd-(2) mit Natriumacetat und Acetanhydrid (BAYER & Co., D. R. P. 282265; *C.* **1915** I, 516; *Frdl.* **12**, 447). — Schwach gefärbte Prismen (aus Nitrobenzol). Unlöslich in verd. Säuren. Mit gelber Farbe löslich in verd. Alkalien, Alkalicarbonaten und konz. Schwefelsäure. — Natriumsalz. Schwer löslich.

β-[5-Nitro-anthrachinonyl-(2)]-acrylsäure $C_{17}H_9O_6N$ = $O_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 5-Nitro-anthrachinon-aldehyd-(2) mit Natriumacetat und Acetanhydrid (BAYER & Co., D. R. P. 282265; *C.* **1915** I, 516; *Frdl.* **12**, 447). — Bräunliches Pulver. Unlöslich in Wasser und verd. Säuren. Die Lösungen in konz. Schwefelsäure, Alkalien und Alkalicarbonaten sind braungelb.

2. 2.3-Diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5)-oxalylsäure-(1) $C_{19}H_{14}O_4$ = $C_6H_5\cdot C:C(C_6H_5)$ / H_2C——CO >$CH\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt 1.2-Diphenyl-cyclopenten-(1)-on-(4) mit Oxalsäurediäthylester und Natriumäthylat in Äther und verseift den entstandenen Äthylester mit verd. Kalilauge bei Zimmertemperatur (RUHEMANN, LEVY, *Soc.* **103**, 557). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 175—183°. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine rotbraune Färbung.

Äthylester $C_{21}H_{18}O_4$ = $(C_6H_5)_2C_5H_3O\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. o. — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 131—132° (RUHEMANN, LEVY, *Soc.* **103**, 557). Leicht löslich in verd. Kalilauge. — Bei Einw. von verd. Kalilauge erhält man bei Zimmertemperatur 2.3-Diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5)-oxalylsäure-(1), beim Erwärmen 1.2-Diphenyl-cyclopenten-(1)-on-(4). — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine rotbraune Färbung.

3. 9(oder 10)-Oxo-1-methyl-7-isopropyl-10(oder 9)-[acetyl-carboxy-methylen]-9.10-dihydro-phenanthren, Retoxylenacetessigsäure $C_{22}H_{20}O_4$, s. untenstehende Formeln.

[Formel: Phenanthrengerüst mit $\cdot CH_3$, $C:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$, CO, $CH(CH_3)_2$] oder [Formel: Phenanthrengerüst mit $\cdot CH_3$, CO, $C:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$, $CH(CH_3)_2$]

Äthylester, Retoxylenacetessigester $C_{24}H_{24}O_4$ = $[(CH_3)_2CH](CH_3)C_{14}H_6O:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Retenchinon mit Acetessigester und alkoh. Piperidin-

Lösung oder besser mit alkoh. Kalilauge (Heiduschka, Khudadad, *Ar.* **251**, 686). — Gelbe Prismen oder Nadeln (aus Methanol). F: 193°. Zersetzt sich oberhalb 210°. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Essigester und Benzol, sehr wenig in Ligroin, Petroläther und Wasser. — Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht Retoxylenessigsäureäthylester (S. 379) (H., K., *Ar.* **251**, 693). Beim Eindampfen einer Lösung von Retoxylenacetessigester und Hydrazinhydrat in Alkohol auf dem Wasserbad erhält man „Dihydroretoxylenacetessigestermonohydrazid" (s. u.); beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat und Alkohol auf 60° entsteht eine geringe Menge „Retoxylenacetessigesterhydrazin" (s. u.); beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat und Essigsäure auf dem Wasserbad entsteht eine Verbindung von nebenstehender Formel (Syst. No. 3653) (H., K., *Ar.* **251**, 698, 699, 700). Liefert bei mehrstündigem Kochen mit Ameisensäure (D: 1,22) vorwiegend 1.2-[3′(oder 3)-Methyl-4(oder 4′)-isopropyl-diphenylen-(2.2′)]-cyclopenten-(2)-on-(4)-carbonsäure-(3) (S. 381); bei halbstündigem Erwärmen mit Ameisensäure (D: 1,22) auf dem Wasserbad erhält man Isoretoxylenacetessigester (S. 481) und Isoretoxylenacetessigester-formiat (H., K., *Ar.* **251**, 695, 697). Gibt beim Kochen mit Eisessig β-Anhydroretoxylen-acetessigester (s. u.) und eine kleinere Menge α-Anhydroretoxylenacetessigester (s. u.) (H., K., *Ar.* **251**, 694).

$C_{16}H_{16}\langle$ C=C(CO$_2$·C$_2$H$_5$)–C·CH$_3$; C=N–N $\rangle$

„Dihydroretoxylenacetessigestermonohydrazid" $C_{24}H_{28}O_3N_2$. *B.* Beim Eindampfen einer Lösung von Retoxylenacetessigester und Hydrazinhydrat in Alkohol auf dem Wasserbad (Heiduschka, Khudadad, *Ar.* **251**, 698). — Krystalle (aus Essigester oder Benzol). F: 180—181°. Löslich in heißem Alkohol, Essigester und Benzol, schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Wasser und Petroläther.

„Retoxylenacetessigesterhydrazin" $C_{24}H_{28}O_4N_2$. *B.* Man erwärmt Retoxylenacetessigester mit Hydrazinhydrat und Alkohol auf 60° (Heiduschka, Khudadad, *Ar.* **251**, 699). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 215—216°. Löslich in heißem Alkohol, Methanol und Benzol, schwer löslich in Äther und Ligroin, fast unlöslich in Wasser und Petroläther.

„α-Anhydroretoxylenacetessigester" $C_{24}H_{22}O_3$. *B.* Entsteht in geringer Menge beim Kochen von Retoxylenacetessigester mit Eisessig neben β-Anhydroretoxylenacetessigester (Heiduschka, Khudadad, *Ar.* **251**, 694). — Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 270°. Löslich in Benzol, schwer löslich in Eisessig, sehr wenig löslich in siedendem Alkohol und Essigester, unlöslich in Äther, Ligroin und Petroläther. — Unlöslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure. Löst sich in warmer konzentrierter Schwefelsäure mit bläulicher Farbe, die auf Zusatz von Wasser in Grün übergeht.

„β-Anhydroretoxylenacetessigester" $C_{24}H_{22}O_3$. *B.* Entsteht beim Kochen von Retoxylenacetessigester mit Eisessig neben geringeren Mengen α-Anhydroretoxylenacetessigester (Heiduschka, Khudadad, *Ar.* **251**, 694). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei langsamem Erhitzen zwischen 220° und 240°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig, heißem Essigester und Alkohol, schwer in Äther und Methanol. — Gibt mit kalter konzentrierter Schwefelsäure eine rote Lösung, die beim Erwärmen bläulich und beim Verdünnen mit Wasser grün wird.

k) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_4$.

1. α.ε-Dioxo-α.γ.ε-triphenyl-pentan-β-carbonsäure, β-Phenyl-α.γ-dibenzoyl-buttersäure, „Benzalacetophenon-benzoylessigsäure" $C_{24}H_{20}O_4$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{26}H_{24}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzalacetophenon und Benzoylessigester in Alkohol bei Gegenwart einer geringen Menge Natriumäthylat (Dieckmann, v. Fischer, *B.* **44**, 973). — Nadeln (aus Alkohol). F: 138—140°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. — Liefert mit Hydrazin in alkoholisch-essigsaurer Lösung eine Verbindung vom Schmelzpunkt ca. 110°. Geht beim Kochen mit Eisessig-Salzsäure in β-Phenyl-α.γ-dibenzoyl-propan über. Wird bei Einw. von 2 Mol Natriumäthylat in Alkohol bei Zimmertemperatur quantitativ in Benzalacetophenon und Benzoylessigester gespalten.

2. α.ε-Dioxo-α.γ.η-triphenyl-heptan-β-carbonsäure, β-Phenyl-α-benzoyl-γ-hydrocinnamoyl-buttersäure $C_{26}H_{24}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$.

ζ.η-Dibrom-α.ε-dioxo-α.γ.η-triphenyl-heptan-β-carbonsäureäthylester, Dibromid des β-Phenyl-α-benzoyl-γ-cinnamoyl-buttersäureäthylesters $C_{28}H_{26}O_4Br_2 = C_6H_5\cdot$

$CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Phenyl-α-benzoyl-γ-cinnamoyl-buttersäureäthylester und 1 Mol Brom in Chloroform (BORSCHE, *A.* **375**, 168). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 180°.

l) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_4$.

1. **β-Phenyl-β-[anthron-(9)-yl-(10)]-α-acetyl-propionsäure**, „Anthron-benzalacetessigsäure" $C_{25}H_{20}O_4 = OC{<}{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{27}H_{24}O_4 = C_{14}H_9O\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Benzalacetessigester mit Anthron in Methanol bei Gegenwart von wenig Piperidin oder Diäthylamin (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **97**, 286). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148—149°. — Zerfällt bei der Destillation im Vakuum in Benzalacetessigester und Anthron.

2. **α.ε-Dioxo-α.γ.η-triphenyl-ζ-heptylen-β-carbonsäure, β-Phenyl-α-benzoyl-γ-cinnamoyl-buttersäure** $C_{26}H_{22}O_4 = C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{28}H_{26}O_4 = C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dibenzalaceton und Benzoylessigester in Äther bei Gegenwart von wenig Piperidin bei gewöhnlicher Temperatur (BORSCHE, *A.* **375**, 167). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134°. — Beim Erwärmen mit verd. Natronlauge erhält man Dibenzalaceton und Benzoesäure.

m) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-32}O_4$.

Dibenzoylen-benzoesäure $C_{21}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Phthalacen (Ergw. Bd. V, S. 360) mit Salpetersäure (D: 1,035) im Einschlußrohr auf 200° (MAROTTA, *G.* **41** II, 60). — Braunrote Krystalle (aus Xylol). F: 299—300°. Löslich in Nitrobenzol, schwer in Benzol, sehr wenig in Alkohol. — $KC_{21}H_9O_4 + 3H_2O$. Gelbes Pulver. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. Wird leicht hydrolytisch gespalten. Wird bei 110° wasserfrei.

[Formel: CO_2H; CO; OC]

Äthylester $C_{23}H_{14}O_4 = C_{20}H_9O_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 230° (MAROTTA, *G.* **41** II, 62). Schwer löslich in Benzol und Alkohol.

n) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-46}O_4$.

4′.10′-Oxalyl-dianthranyl-(9.9′)-carbonsäure-(10), „Bis-anthrylacechinoncarbonsäure" $C_{31}H_{16}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Dianthranyl (Ergw. Bd. V, S. 385), Oxalylchlorid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff, neben anderen Produkten (LIEBERMANN, KARDOS, MÜHLE, *B.* **48**, 1650). — Ziegelrotes Pulver (aus Eisessig). — $Ca(C_{31}H_{15}O_4)_2$. Unlöslich in Wasser.

[Formel: OC—CO; C_6H_4—C—C_6H_3; C_6H_4—C—C_6H_4; CO_2H]

3. Oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_5$.

1. **Cyclopentanon-(2)-dicarbonsäure-(1.3)** $C_7H_8O_5 = {}^{H_2C\cdot CH(CO_2H)}_{H_2C\cdot CH(CO_2H)}{>}CO$.

Cyclopentanon-(2)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester $C_{11}H_{16}O_5 = O{:}C_5H_6(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Salzsäure auf 2-Imino-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester (MITCHELL, THORPE, *Soc.* **97**, 1003). — Flüssigkeit. Kp_{25}: 173°. Löslich in Sodalösung. —

Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure entsteht Cyclopentanon. Liefert beim Kochen mit Kalilauge Adipinsäure. — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine purpurrote Lösung.

2-Imino-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester $C_{11}H_{17}O_4N = HN:C_5H_6(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natrium-malonester und 1-Cyan-cyclopropan-carbonsäure-(1)-äthylester in heißem Alkohol (MITCHELL, THORPE, *Soc.* **97**, 1002). — Öl. Kp_{25}: 187°. — Bei der Einw. von Salzsäure entsteht Cyclopentanon-(2)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester. Liefert beim Kochen mit Kalilauge Adipinsäure.

2. Oxo-carbonsäuren $C_8H_{10}O_5$.

1. ***Cyclohexanon-(4)-dicarbonsäure-(1.1)*** $C_8H_{10}O_5 = OC{<}{CH_2 \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CH_2}{>}C(CO_2H)_2$.

Dimethylester $C_{10}H_{14}O_5 = O:C_6H_8(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Man erhitzt Cyclohexanon-(4)-tetracarbonsäure-(1.1.3.5)-tetramethylester mit Wasser im Einschlußrohr auf 200° (MEERWEIN, SCHÜRMANN, *A.* **398**, 221). — Öl. Kp_{14}: 160—161°. Unlöslich in Alkali.

Dimethylester-semicarbazon $C_{11}H_{17}O_5N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C_6H_8(CO_2 \cdot CH_3)_2$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 190° (Zers.) (MEERWEIN, SCHÜRMANN, *A.* **398**, 221).

2. ***3-Methyl-cyclopentanon-(5)-dicarbonsäure-(1.2)*** oder ***2-Methyl-cyclopentanon-(4)-dicarbonsäure-(1.3)*** $C_8H_{10}O_5 = HO_2C \cdot HC{<}{CH(CO_2H) \cdot CO \atop CH(CH_3) - CH_2}$ oder $CH_3 \cdot HC{<}{CH(CO_2H) \cdot CO \atop CH(CO_2H) \cdot CH_2}$.

Diäthylester $C_{12}H_{18}O_5 = CH_3 \cdot C_5H_5O(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man erwärmt 3-Methyl-butantricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester mit fein verteiltem Natrium und Benzol auf dem Wasserbad (HOPE, PERKIN, *Soc.* **99**, 768). — Fast farbloses Öl. Kp_{18}: 168—171°. Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure 2-Methyl-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(1). — Wird durch Eisenchlorid in Alkohol violett gefärbt.

Diäthylester-semicarbazon $C_{13}H_{21}O_5N_3 = CH_3 \cdot C_5H_5(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Krystalle (aus Essigester). F: 114—116° (HOPE, PERKIN, *Soc.* **99**, 768).

3. ***4-Methyl-cyclopentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_8H_{10}O_5 = CH_3 \cdot HC{<}{CO \cdot CH \cdot CO_2H \atop CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H}$.

Diäthylester $C_{12}H_{18}O_5 = CH_3 \cdot C_5H_5O(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man erwärmt Pentan-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester mit fein verteiltem Natrium und Benzol auf dem Wasserbad (HOPE, PERKIN, *Soc.* **99**, 774). — Farbloses Öl. Kp_{12}: 156—158°. Löslich in verd. Alkalien und Sodalösung. — Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure 3-Methyl-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(1). — Wird durch Eisenchlorid in alkoh. Lösung violett gefärbt.

4. ***Cyclobutancarboyl-malonsäure, Cyclobutylformyl-malonsäure*** $C_8H_{10}O_5 = H_2C{<}{CH_2 \atop CH_2}{>}CH \cdot CO \cdot CH(CO_2H)_2$.

Äthylester-nitril, Cyclobutylformyl-cyanessigsäureäthylester $C_{10}H_{13}O_3N = C_4H_7 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Imino-β-cyclobutyl-α-cyan-propionsäureäthylester bei Einw. von verd. Schwefelsäure oder besser beim Erwärmen mit Kalilauge (CAMPBELL, THORPE, *Soc.* **97**, 2424). — Farbloses Öl. Kp_{25}: 182°. Leicht löslich in Alkalilauge oder Alkalicarbonat-Lösungen. — Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure erhält man Cyclobutancarbonsäure und Malonsäure. — Wird durch Eisenchlorid in alkoh. Lösung rot gefärbt. — $AgC_{10}H_{12}O_3N$. Krystallinischer Niederschlag.

Äthylester-imid-nitril, β-Imino-β-cyclobutyl-α-cyan-propionsäureäthylester $C_{10}H_{14}O_2N_2 = C_4H_7 \cdot C(:NH) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der höherschmelzenden oder aus der niedrigerschmelzenden Form des β-Imino-β-[1-carboxy-cyclobutyl]-α-cyan-propionsäureäthylesters beim Erhitzen bis zum Aufhören der Gasentwicklung (CAMPBELL, THORPE, *Soc.* **97**, 2423). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 105°. — Bei Einw. von verd. Schwefelsäure oder beim Erwärmen mit Kalilauge entsteht Cyclobutylformyl-cyanessigsäureäthylester.

3. Oxo-carbonsäuren $C_9H_{12}O_5$.

1. ***2.2-Dimethyl-cyclopentanon-(5)-dicarbonsäure-(1.1)*** $C_9H_{12}O_5 = {H_2C \cdot C(CH_3)_2 \atop H_2C - CO}{>}C{<}{CO_2H \atop CO_2H}$.

Oxim-mononitril, 5-Oximino-2.2-dimethyl-1-cyan-cyclopentan-carbonsäure-(1) $C_9H_{12}O_3N_2 = (CH_3)_2C_5H_4(:N \cdot OH)(CN) \cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt den Äthylester mit 1%iger

Natronlauge auf dem Wasserbad (NOYES, MARVEL, *Am. Soc.* **39**, 1270). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 142—143° unter Bildung des Oxims des 1.1-Dimethyl-2-cyan-cyclopentanons-(3). — Verhalten beim Erhitzen mit Salzsäure: N., M.

Äthylester-oxim-nitril, 5-Oximino-2.2-dimethyl-1-cyan-cyclopentan-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{11}H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_2C_5H_4(:N\cdot OH)(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man kocht 2.2-Dimethyl-1-cyan-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester und Hydroxylamin in alkoh. Lösung (NOYES, MARVEL, *Am. Soc.* **39**, 1270). — Krystalle (aus Wasser). F: 108—110°.

2. ***1.1-Dimethyl-cyclopentanon-(4)-dicarbonsäure-(2.3)*** $C_9H_{12}O_5 =$ $(CH_3)_2C\langle{CH(CO_2H)\cdot CH\cdot CO_2H \atop CH_2\text{———}CO}$. *B.* Durch Reduktion von 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2) bezw. 1.1-Dimethyl-cyclopenten-(2)-on-(4)-dicarbonsäure-(2.3) mit Zinkstaub und Eisessig unter Kühlung (TOIVONEN, *C.* **1923** I, 1356). Der Diäthylester entsteht bei der Reduktion von 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-diäthylester-(1.2) bezw. 1.1-Dimethyl-cyclopenten-(2)-on-(4)-tricarbonsäure-(2.3.5)-diäthylester-(2.3) mit Zinkstaub und Eisessig (T.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143° (Zers.). — Gibt mit Eisenchlorid in Wasser eine indigoblaue Färbung.

Diäthylester $C_{13}H_{20}O_5 = (CH_3)_2C_5H_4O(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. o. — D_4^{20}: 1,0960. n_D^{20}: 1,4587 (TOIVONEN, *C.* **1923** I, 1356).

4. **2-Methyl-5-isopropyl-cyclohexanon-(6)-dicarbonsäure-(1.1), p-Menthanon-(3)-dicarbonsäure-(2.2), Menthon-dicarbonsäure-(2.2)** $C_{12}H_{18}O_5 = CH_3\cdot HC\langle{C(CO_2H)_2\cdot CO \atop CH_2\text{——}CH_2}\rangle CH\cdot CH(CH_3)_2$. Rechtsdrehende Form aus l-Menthon oder d-Isomenthon, „d-Isomenthondicarbonsäure" *(S. 850)*. Wurde im *Hptw.* als Menthon-dicarbonsäure-(2.4 oder 2.2) beschrieben; zur Konstitution vgl. GARDNER, PERKIN, WATSON, *Soc.* **97**, 1761. — *B.* Entsteht neben rechtsdrehender p-Menthanon-(3)-carbonsäure-(2) (S. 299) aus l-Menthon oder „d-Isomenthon" (Gemisch mit l-Menthon) bei aufeinanderfolgender Behandlung mit Natriumamid und Kohlensäure (G., P., W., *Soc.* **97**, 1772). — F: 144°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Aceton, Chloroform und Wasser. $[\alpha]_D$: +124,4° (in Alkohol; c = 1,7). — Beim Destillieren entsteht „d-Isomenthon" (Gemisch mit l-Menthon).

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_5$.

1. **Cyclopentantrion-(2.3.5)-carbonsäure-(1), Oxalylacetessigsäure** $C_6H_4O_5 = {OC\cdot CO \atop H_2C\cdot CO}\rangle CH\cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen.

Äthylester $C_8H_8O_5 = C_5H_3O_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$.

a) *α*-Form, höherschmelzende Form. *B.* Beim Schütteln der Kaliumverbindung des 2-Äthoxy-cyclopenten-(1)-dion-(4.5)-carbonsäure-(1)-äthylesters mit 1 Mol konz. Schwefelsäure in Äther (WISLICENUS, SCHÖLLKOPF, *J. pr.* [2] **95**, 282). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Aceton). F: 145—150° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol, heißem Eisessig und kaltem Wasser, schwer in Äther und Ligroin. Sehr leicht löslich in Sodalösung und Laugen mit rotgelber Farbe; die Lösungen werden beim Erwärmen rot, beim Abkühlen wieder rotgelb. — Beim Kochen mit Wasser und nachfolgenden Ansäuern mit Schwefelsäure oder beim Ansäuern der Lösung in Sodalösung mit Schwefelsäure erhält man die *β*-Form (S. 413). Bei

$$C_6H_4\langle{N:C\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5) \atop N:C\text{————}CH_2}\rangle CO \quad \text{oder} \quad C_6H_4\langle{N=C\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5) \atop NH\cdot C\text{=====}CH}\rangle CO$$

Einw. von 1 Mol o-Phenylendiamin entsteht eine Verbindung, der eine der beiden obenstehenden Formeln zukommt (Syst. No. 3696) (W., SCH., *J. pr.* [2] **95**, 294). Liefert beim Behandeln mit Benzoldiazoniumchlorid in Sodalösung das 4-Phenylhydrazon des Cyclopentantetron-(2.3.4.5)-carbonsäure-(1)-äthylesters (W., SCH., *J. pr.* [2] **95**, 295). Bei Einw. von 1 Mol Pyridin in feuchtem Essigester entsteht das normale Pyridinsalz (s. bei Pyridin, Syst. No. 3051); beim Kochen mit Pyridin und Alkohol entsteht das anormale Pyridinsalz $C_{16}H_{14}O_9 + C_5H_5N$ (s. bei dem normalen Pyridinsalz) (W., SCH., *J. pr.* [2] **95**, 287). — Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine gelbrote Färbung (W., SCH., *J. pr.* [2] **95**, 283). Die Lösung in Eisessig wird durch konz. Schwefelsäure und Thiophen erst grün, dann blau gefärbt. — Liefert bei

Einw. von 1 Mol Phenylhydrazin in warmem Benzol ein gelbes Monophenylhydrazon, das bei 184—186° (Zers.) schmilzt (W., SCH., *J. pr.* [2] **95**, 288); unter den gleichen Bedingungen erhält man mit 2 Mol Phenylhydrazin eine Additionsverbindung aus 1 Mol Monophenylhydrazon und 1 Mol Phenylhydrazin [F: ca. 148° (Zers.)], die beim Kochen mit Essigester oder Methanol in ein Bis-phenylhydrazòn vom Schmelzpunkt 198—202° (Blättchen aus Aceton), beim Kochen mit Eisessig oder Xylol in ein Bis-phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 198—200° (Tafeln aus Alkohol) übergehen (W., SCH., *J. pr.* [2] **95**, 289, 291).

b) β-Form, niedrigerschmelzende Form. *B.* s. S. 412 bei der α-Form. — Gelbe Blättchen (aus Essigester). F: 105—110° (Zers.) (WISLICENUS, SCHÖLLKOPF, *J. pr.* [2] **95**, 284). Weniger löslich in organischen Lösungsmitteln als die α-Form; leicht löslich in Wasser mit tief braungelber Farbe. Wird von wäßr. Sodalösung nur langsam gelöst; die Lösung wird beim Kochen tiefrot, beim Erkalten verblaßt die Farbe wieder; leicht löslich in kalten Laugen mit roter Farbe. — Beim Kochen mit Eisessig oder Essigester entsteht eine in braunen Blättchen krystallisierende Substanz, die sich bei 220° zersetzt. Reagiert nicht mit Benzoldiazoniumchlorid (W., SCH., *J. pr.* [2] **95**, 295). Beim Kochen mit 0,5 Mol Pyridin in Aceton entsteht das anormale Pyridinsalz $C_{16}H_{14}O_9 + C_5H_5N$ (s. bei dem normalen Pyridinsalz des Oxalylacetessigesters; Syst. No. 3051) (W., SCH., *J. pr.* [2] **95**, 287). — Gibt nur eine undeutliche Eisenchloridreaktion (W., SCH., *J. pr.* [2] **95**, 285). Bei Zusatz von konz. Schwefelsäure und Thiophen zu der Lösung in Eisessig entsteht eine rote Färbung, die nach einiger Zeit in Blau übergeht. — Liefert ein dunkelrotes Monophenylhydrazon (W., SCH., *J. pr.* [2] **95**, 292).

Folgende anormalen Salze, die bei der Zersetzung durch Säuren die β-Form des Oxalylacetessigesters liefern, wurden von WISLICENUS, SCHÖLLKOPF (*J. pr.* [2] **95**, 273, 286) beschrieben: $NH_4C_{16}H_{13}O_9$. *B.* Bei Einw. von alkoh. Ammoniak auf die β-Form. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $KC_{16}H_{13}O_9$. *B.* Bei Einw. von 0,5 Mol alkoh. Kalilauge auf die α- oder β-Form. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Die gelbe Lösung in Wasser wird bei Zusatz von 0,5 Mol Kalilauge rot. — Pyridin-Salz s. bei Pyridin (Syst. No. 3051).

2. 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2) bezw. **1.1-Dimethyl-cyclopenten-(2)-on-(4)-dicarbonsäure-(2.3)** $C_9H_{10}O_5$ = $(CH_3)_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO_2H)\cdot CH\cdot CO_2H}{CH\text{———}CO}$ bezw. $(CH_3)_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO_2H):C\cdot CO_2H}{CH_2\text{———}CO}$ (*S. 852*). Zur Konstitution vgl. TOIVONEN, *C.* **1923** I, 1356. — *B.* Durch 6-stündiges Kochen der Natriumverbindung des Triäthylesters der 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4) bezw. 1.1-Dimethyl-cyclopenten-(2)-on-(4)-tricarbonsäure-(2.3.5) mit 25%iger Schwefelsäure (T.). Durch Erhitzen des Monoäthylesters dieser Tricarbonsäure über den Schmelzpunkt und nachfolgende Behandlung mit Sodalösung (T.). — Chloroformhaltige Krystalle (aus Chloroform), Krystalle mit 1 H_2O (aus verd. Salzsäure). Schmilzt nach dem Trocknen bei 180°. — Liefert bei Oxydation mit Kaliumpermanganat in Sodalösung $\alpha.\alpha$-Dioxy-$\beta.\beta$-dimethyl-glutarsäure und Oxalsäure. Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig 1.1-Dimethyl-cyclopentanon-(4)-dicarbonsäure-(2.3) (S. 412). Reagiert nicht mit Brom in Eisessig oder Schwefelkohlenstoff. Kondensiert sich nicht mit Benzaldehyd. — Gibt mit Eisenchlorid in Wasser oder Alkohol eine unbeständige braune Färbung.

Diäthylester $C_{13}H_{18}O_5 = O:C_5H_2(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (*S. 852*). Kp_{12}: 177—180° (TOIVONEN, *C.* **1923** I, 1356). D_4^{20}: 1,1132. $n_D^{19,4}$: 1,4788. — Entfärbt Bromlösung in Eisessig nur sehr langsam. Kondensiert sich nicht mit Benzaldehyd. — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol nur eine sehr schwache Rotfärbung.

3. [2-Oxo-cyclohexyliden]-isobernsteinsäure $C_{10}H_{12}O_5$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CO}{CH_2\cdot CH_2}>C:CH\cdot CH(CO_2H)_2$.

β-[2-Oxo-cyclohexyliden]-α-cyan-propionsäureamid bezw. **9-Oxy-3-cyan-3.5.6.7.8.9-hexahydro-chinolon-(2)** $C_{10}H_{12}O_2N_2$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CO}{CH_2\cdot CH_2}>C:CH\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. [Ringformel: H_2C—CH_2—C=CH—CH·CN / H_2C—CH_2—C(OH)—NH—CO]. *B.* Aus Cyanacetamid und 1-Oxymethylen-cyclohexanon-(2) in verd. Alkohol in Gegenwart von Diäthylamin oder Piperidin bei 35° (SEN-GUPTA, *Soc.* **107**, 1354). Aus Cyanessigester und 1-Oxymethylen-cyclohexanon-(2) in alkoh. Ammoniak bei 35—40° (S.-G.). — Krystalle

(aus Eisessig). Schmilzt nicht bis 290°. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, löslich in Alkohol und Aceton, leicht löslich in siedendem Eisessig. Löslich in konz. Salzsäure und Alkalilauge. — Geht beim Erhitzen mit Eisessig auf 200—210° in 3-Cyan-5.6.7.8-tetrahydro-chinolon-(2) (Syst. No. 3336) über. Liefert beim Erhitzen mit $80^0/_0$iger Schwefelsäure 5.6.7.8-Tetrahydro-chinolon-(2)-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3336). Gibt beim Erwärmen mit Methyljodid und Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad 9-Methoxy-3-cyan-3.5.6.7.8.9-hexahydrochinolon-(2) (Syst. No. 3371).

4. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{14}O_5$.

1. *[6 - Oxo - 3 - methyl - cyclohexyliden] - isobernsteinsäure* $C_{11}H_{14}O_5$ = $H_2C<\substack{CH(CH_3)\cdot CH_2\\ CH_2 \text{------} CO}>C:CH\cdot CH(CO_2H)_2$.

β - [6 - Oxo - 3 - methyl - cyclohexyliden] - α - cyan - propionsäureamid bezw. 9-Oxy-6 - methyl - 3 - cyan - 3.5.6.7.8.9 - hexahydro - chinolon - (2) $C_{11}H_{14}O_2N_2$ =

$H_2C<\substack{CH(CH_3)\cdot CH_2\\ CH_2 \text{------} CO}>C:CH\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $\begin{array}{l} CH_3\cdot HC \diagup CH_2 \diagdown C{=}CH \diagdown CH\cdot CN \\ H_2C \diagdown CH_2 \diagup C(OH) \diagdown NH \diagup CO \end{array}$.

B. Aus 3-Methyl-1-oxymethylen-cyclohexanon-(6) und Cyanacetamid in alkoh. Ammoniak (SEN-GUPTA, *Soc.* **107**, 1361). — Krystalle (aus starker Essigsäure). Schmilzt nicht bis 290°. — Bei Einw. von $80^0/_0$iger Schwefelsäure entsteht 6-Methyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolon-(2)-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3336).

2. *[2 - Oxo - 4 - methyl - cyclohexyliden] - isobernsteinsäure* $C_{11}H_{14}O_5$ = $CH_3\cdot HC<\substack{CH_2\cdot CO\\ CH_2\cdot CH_2}>C:CH\cdot CH(CO_2H)_2$.

β-[2-Oxo-4-methyl-cyclohexyliden]-α-cyan-propionsäureäthylester $C_{13}H_{17}O_3N$ = $CH_3\cdot C_6H_7O:CH\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Methyl-1-oxymethylen-cyclohexanon-(2) und Cyanessigester in Gegenwart von Diäthylamin bei 40° (SEN-GUPTA, *Soc.* **107**, 1360). — Krystalle. F: 184—185°. Löslich in den meisten organischen Flüssigkeiten, sehr wenig löslich in Äther; unlöslich in Säuren und Alkalien. — Bei Einw. von konz. Schwefelsäure oder bei längerem Kochen mit alkoh. Kalilauge entsteht 7-Methyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolon-(2)-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3336). — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine tiefrote Färbung.

β - [2 - Oxo - 4 - methyl - cyclohexyliden] - α - cyan - propionsäureamid bezw. 9-Oxy-7 - methyl - 3 - cyan - 3.5.6.7.8.9 - hexahydro - chinolon - (2) $C_{11}H_{14}O_2N_2$ =

$CH_3\cdot HC<\substack{CH_2\cdot CO\\ CH_2\cdot CH_2}>C:CH\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $\begin{array}{l} H_2C \diagup CH_2 \diagdown C{=}CH \diagdown CH\cdot CN \\ CH_3\cdot HC \diagdown CH_2 \diagup C(OH) \diagdown NH \diagup CO \end{array}$.

B. Aus 4-Methyl-1-oxymethylen-cyclohexanon-(2) und Cyanacetamid bei Gegenwart von Diäthylamin oder alkoh. Ammoniak (SEN-GUPTA, *Soc.* **107**, 1359). — Krystalle (aus Eisessig). F: 272° (Zers.). — Beim Erhitzen mit Eisessig auf 200° entsteht 7-Methyl-3-cyan-5.6.7.8-tetrahydro-chinolon-(2) (Syst. No. 3336). Liefert bei Einw. von $80^0/_0$iger Schwefelsäure 7-Methyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolon-(2)-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3336).

β-[2-Oxo-4-methyl-cyclohexyliden]-α-cyan-propionsäurehydrazid $C_{11}H_{15}O_2N_3$ = $CH_3\cdot C_6H_7O:CH\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Man erhitzt β-[2-Oxo-4-methyl-cyclohexyliden]-α-cyan-propionsäureäthylester mit $90^0/_0$igem Hydrazinhydrat und Alkohol (SEN-GUPTA, *Soc.* **107**, 1361). — Krystalle (aus Alkohol). F: 263—265° (Zers.).

3. *[5 - Oxo - 3.3 - dimethyl - cyclohexyliden] - malonsäure* bezw. *[5 - Oxy - 3.3 - dimethyl - cyclohexen - (5) - yliden] - malonsäure* $C_{11}H_{14}O_5$ = $H_2C<\substack{CO \text{------} CH_2\\ C(CH_3)_2\cdot CH_2}>C:C(CO_2H)_2$ bezw. $H_2C<\substack{C(OH)=CH\\ C(CH_3)_2\cdot CH_2}>C:C(CO_2H)_2$.

[5-Oxo-3.3-dimethyl-cyclohexyliden]-cyanessigsäureäthylester bezw. [5 - Oxy-3.3 - dimethyl - cyclohexen - (5) - yliden] - cyanessigsäureäthylester $C_{13}H_{17}O_3N$ = $(CH_3)_2C_6H_6O:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol 3-Chlor-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) mit 2 Mol Natrium-cyanessigester in Alkohol (CROSSLEY, GILLING, *Soc.* **97**, 526). — Nadeln (aus Benzol oder verd. Methanol). F: 141°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Aceton und Essigester. Absorptionsspektrum in Alkohol und alkoh. Natriumäthylat-Lösung: CR., G., *Soc.* **97**, 522. Verhält sich gegen Kalilauge wie eine einbasische

Säure. — Beim Kochen mit konz. Salzsäure entsteht 1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5). Liefert beim Kochen mit methylalkoholischer bezw. alkoholischer Schwefelsäure [5-Methoxy-3.3-dimethyl-cyclohexen-(5)-yliden]-cyanessigsäureäthylester bezw. [5-Äthoxy-3.3-dimethyl-cyclohexen-(5)-yliden]-cyanessigsäureäthylester (S. 253). Beim Kochen mit Anilin erhält man [5-Anilino-3.3-dimethyl-cyclohexen-(5)-yliden]-cyanessigsäureäthylester. — Gibt mit Ferrichlorid in Alkohol eine grüne Färbung. — $AgC_{13}H_{16}O_3N$. Gelber, amorpher Niederschlag. Wenig beständig.

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_5$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{14}O_5$.

1. ***5.5-Pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2)*** bezw. ***1.1-Pentamethylen-cyclopenten-(2)-on-(4)-dicarbonsäure-(2.3)***, „Cyclohexan-spiro-dicyclopentanon-dicarbonsäure" $C_{12}H_{14}O_5$ = $H_2C\left\langle\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\right\rangle C\left\langle\begin{matrix}C(CO_2H)\cdot CH\cdot CO_2H\\ CH\text{———}CO\end{matrix}\right.$ bezw. $H_2C\left\langle\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\right\rangle C\left\langle\begin{matrix}C(CO_2H):C\cdot CO_2H\\ CH_2\text{———}CO\end{matrix}\right.$. Zur Konstitution vgl. INGOLD, SEELEY, THORPE, *Soc.* **123**, 853. — *B.* Bei längerem Kochen des 5.5-Pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylesters oder des 5.5-Pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-äthylesters-(4) mit 20%iger Salzsäure (I., TH., *Soc.* **115**, 362). — Nadeln (aus Wasser). F: 234° (Zers.). — Liefert beim Schmelzen geringe Mengen, bei kurzem Erhitzen mit Wasser auf 200° größere Mengen 5.5-Pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1). Beim Erwärmen mit Acetylchlorid im Einschlußrohr auf 100° entsteht das Anhydrid der 5.5-Pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2) (Syst. No. 2493). — Gibt mit Eisenchlorid eine tiefrote Färbung.

2. ***5.5-Pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(2)-dicarbonsäure-(1.4)*** bezw. ***1.1-Pentamethylen-cyclopenten-(2)-on-(4)-dicarbonsäure-(2.5)*** $C_{12}H_{14}O_5$ = $H_2C\left\langle\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\right\rangle C\left\langle\begin{matrix}C(CO_2H)\cdot CO\\ C(CO_2H)\cdot CH_2\end{matrix}\right.$ bezw. $H_2C\left\langle\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\right\rangle C\left\langle\begin{matrix}CH(CO_2H)\cdot CO\\ C(CO_2H)\text{==}CH\end{matrix}\right.$.

Monoäthylester-(1), „Cyclohexan-spiro-dicyclopentanon-dicarbonsäure-monoäthylester" $C_{14}H_{18}O_5$ = $C_6H_{10}\left\langle\begin{matrix}C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\\ C(CO_2H)\text{——}CH_2\end{matrix}\right.$ bezw. $C_6H_{10}\left\langle\begin{matrix}CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\\ C(CO_2H)\text{===}CH\end{matrix}\right.$. Zur Konstitution vgl. INGOLD, SEELEY, THORPE, *Soc.* **123**, 853. — *B.* Man kocht 5.5-Pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-äthylester-(4) oder den entsprechenden Triäthylester mit 20%iger Salzsäure (I., TH., *Soc.* **115**, 361). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 104—106°. — Zersetzt sich nicht beim Erhitzen auf 250°. Bei längerem Kochen mit Salzsäure entsteht 5.5-Pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1). — Gibt keine Färbung mit Eisenchlorid.

2. [d-Campheryliden-(3)]-malonsäure $C_{13}H_{18}O_5$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{matrix}H_2C\text{—}C(CH_3)\text{—}CO\\ |\quad C(CH_3)_2\quad |\\ H_2C\text{—}CH\text{——}C:C(CO_2H)_2\end{matrix}$$

B. Man erhitzt [d-Campheryliden-(3)]-cyanessigsäure mit Eisessig und Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) 4 Stdn. im Einschlußrohr auf 140—180° (FORSTER, WITHERS, *Soc.* **101**, 1335). — Strohgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 206° (Zers.).

Mononitril, [d-Campheryliden-(3)]-cyanessigsäure $C_{13}H_{15}O_3N = (CH_3)_3C_7H_5O: C(CN)\cdot CO_2H$. *B.* Bei längerer Einw. einer alkoh. Natriumäthylat-Lösung auf [d-Campheryliden-(3)]-cyanessigsäureäthylester (FORSTER, WITHERS, *Soc.* **101**, 1334). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 141—143°. $[\alpha]_D$: +223,4° (in Chloroform; c = 1). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, löslich in heißem Wasser, unlöslich in Petroläther. — Wird durch Kaliumpermanganat in Sodalösung zu Camphersäure oxydiert. Liefert bei Einw. von Wasserstoffperoxyd die Verbindung $C_{13}H_{17}O_6N$ (s. S. 416 bei Camphetylidencyanessigsäureäthylester). Gibt beim Erhitzen mit Eisessig und Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) im Einschlußrohr auf 140—180° [d-Campheryliden-(3)]-malonsäure. — Salze: F., W. — **Ammoniumsalz.** Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 195°. Sehr leicht löslich in Wasser.

Methylester-nitril, [d-Campheryliden-(3)]-cyanessigsäuremethylester $C_{14}H_{17}O_3N = (CH_3)_3C_7H_5O: C(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz der [d-Campheryliden-(3)]-cyanessigsäure und Dimethylsulfat in Wasser (FORSTER, WITHERS, *Soc.* **101**, 1335). — Goldgelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 81°.

Äthylester-nitril, [d-Campheryliden-(3)]-cyanessigsäureäthylester $C_{15}H_{19}O_3N$ = $(CH_3)_3C_7H_5O:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cyanessigester und [d-Campher]-chinon in Alkohol in Gegenwart von etwas Natriumäthylat (FORSTER, WITHERS, *Soc.* **101**, 1333). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 97°. $[\alpha]_D$: +201,2° (in Chloroform; c = 1). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, löslich in Petroläther. Löslich in konz. Salpetersäure. — Liefert bei Einw. von Schwefelsäure die Verbindung $C_{13}H_{14}O_4$ (s. u.). Beim Behandeln mit Wasserstoffperoxyd in alkoh. Natronlauge entstehen die Verbindungen $C_{13}H_{17}O_6N$ und $C_{15}H_{21}O_6N$ (s. u.).

Verbindung $C_{13}H_{14}O_4$. *B.* Man läßt konz. Schwefelsäure 6 Stdn. auf [d-Campheryliden-(3)]-cyanessigsäureäthylester einwirken, gießt auf Eis und erwärmt das Reaktionsgemisch 1 Stde. auf dem Wasserbad (FORSTER, WITHERS, *Soc.* **101**, 1334). — Nadeln (aus Wasser). F: 179°. Schwer löslich in Benzol. — Zersetzt sich bei ca. 210°.

Verbindung $C_{13}H_{17}O_6N = C_{11}H_{14}O_3(CO_2H)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei Einw. von Wasserstoffperoxyd auf [d-Campheryliden-(3)]-cyanessigsäure oder auf [d-Campheryliden-(3)]-cyanessigsäureäthylester in alkoholisch-alkalischer Lösung, im letzten Fall neben der Verbindung $C_{15}H_{21}O_6N$ (s. u.) (FORSTER, WITHERS, *Soc.* **101**, 1336). Bei partieller Verseifung der Verbindung $C_{15}H_{21}O_6N$ (s. u.) (F., W.). — Tafeln mit 1 H_2O (aus Wasser oder Alkohol). F: 205° (Zers.); das aus dem Reaktionsgemisch mit verd. Schwefelsäure gefällte Produkt schmilzt unter Gasentwicklung bei 138°, wird dann wieder fest und schmilzt erneut bei 203°. $[\alpha]_D$: +12,6° (in Alkohol; c = 1). Verhält sich gegen Natronlauge wie eine einbasische Säure.

Verbindung $C_{15}H_{21}O_6N = C_{11}H_{14}O_3(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Prismen (aus Alkohol). F: 209° (Zers.) (FORSTER, WITHERS, *Soc.* **101**, 1336). Ist in Chloroform opt.-inakt. Löslich in siedendem Wasser. — Liefert bei partieller Verseifung die Verbindung $C_{13}H_{17}O_6N$ (s. o.); bei vollständiger Verseifung durch Erwärmen mit 20%iger Natronlauge auf dem Wasserbad entsteht die Verbindung $C_{13}H_{16}O_7$ (s. u.).

Verbindung $C_{13}H_{16}O_7 = C_{11}H_{14}O_3(CO_2H)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Prismen (aus Wasser). F: 231° (Zers.) (FORSTER, WITHERS, *Soc.* **101**, 1337). $[\alpha]_D$: —24,6° (in Alkohol; c = 1). Verhält sich gegen Natronlauge wie eine zweibasische Säure.

Amid-nitril, [d-Campheryliden-(3)]-cyanessigsäureamid $C_{13}H_{16}O_2N_2$ = $(CH_3)_3C_7H_5O:C(CN)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei Einw. von Ammoniak auf eine alkoh. Lösung von [d-Campheryliden-(3)]-cyanessigsäureäthylester (FORSTER, WITHERS, *Soc.* **101**, 1335). — Gelbliche Blättchen (aus Wasser). F: 104°.

d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_5$.

1. α-Oxo-2-carboxy-phenylessigsäure, 2-Carboxy-benzoylameisensäure, 2-Carboxy-phenylglyoxylsäure, Phenylglyoxylsäure-o-carbonsäure, Phthalonsäure $C_9H_6O_5 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2H$ (*S. 857*). Stellungsbezeichnung in den von „Phthalonsäure" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. — Die bei 15° gesättigte wäßr. Lösung enthält 64,4% wasserfreie Säure; Phthalonsäure ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer in Benzol und Petroläther, sehr wenig in reinem Chloroform (TSCHERNIAC, *Soc.* **109**, 1237). Dichte der gesättigten wäßrigen Lösung: TSCH. Verhält sich bei der Titration gegen Methylorange wie eine einbasische, gegen Phenolphthalein, Lackmus und Cochenille wie eine zweibasische Säure (TSCH.). — {Erwärmt man Phthalonsäure .... mit einer konz. Lösung von Natriumdisulfit .... (*M.* **26**, 1055)}; TSCHERNIAC (*Soc.* **109**, 1241) erhielt bei dieser Reaktion unter etwas veränderten Bedingungen außer Phthalaldehydsäure das Natriumsalz der Phthalid-sulfonsäure-(3)(?) (Syst. No. 2632) und geringe Mengen einer Verbindung $C_{16}H_{10}O_5$ (gelbe Nadeln aus Toluol; F: 232°; unlöslich in Wasser). Phthalonsäure gibt mit 2.4-Dinitro-toluol in Gegenwart von Piperidin bei 150° 2'.4'-Dinitro-stilben-carbonsäure-(2); reagiert analog mit 5-Nitro-2-methyl-benzonitril und mit 3-Nitro-4-methyl-benzonitril (PFEIFFER, MATTON, *B.* **44**, 1116). Gibt mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad Phthalonsäureanhydrid (Syst. No. 2494) (TSCH., *Soc.* **109**, 1238). Beim Einleiten von CO_2 in eine wäßr. Lösung von Kaliumcyanid und phthalonsaurem Kalium entsteht Phthalid-carbonsäure-(3)-amid (TSCH., *Soc.* **109**, 1239). Liefert mit salzsaurem Phenylhydrazin in teilweise neutralisierter wäßriger Lösung Phthalonsäure-phenylhydrazon (F: 171—172°) und 3-Phenyl-phthalazon-(4)-carbonsäure-(1) (MITTER, SEN, *Soc.* **115**, 1147). — Das Natriumsalz schmeckt bitter (COHN, *P. C. H.* **55**, 747).

CO_2H (1), α $\cdot CO\cdot CO_2H$ (2); Ringpositionen 1–6

2-Carboxy-phenylglyoxylsäureamid, Phthalonsäure-amid-(2) $C_9H_7O_4N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Phthalonsäureanhydrid (Syst. No. 2494) und konz. Ammoniak bei 0° (TSCHERNIAC, *Soc.* **109**, 1239). — Prismen (aus Wasser). F: 155° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser.

2. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_8O_5$.

1. *α'-Oxo-α-phenyl-bernsteinsäure, Phenyloxalessigsäure* $C_{10}H_8O_5 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(CO_2H):C(OH) \cdot CO_2H$.

Dimethylester $C_{12}H_{12}O_5 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht aus Oxalsäuredimethylester, Phenylessigsäuremethylester und Natrium bei Gegenwart von wenig Methanol in Äther; man zerlegt die Natriumverbindung mit verd. Schwefelsäure (RISING, STIEGLITZ, *Am. Soc.* **40**, 727; vgl. a. WISLICENUS, EBLE, *B.* **50**, 251). — Öl. Zerfällt unter 10 mm Druck bei 90—130° in Phenylmalonsäuredimethylester und CO (R., ST.). — $NaC_{12}H_{11}O_5$. Gelb (R., ST.).

Diäthylester $C_{14}H_{16}O_5 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 860)*. Liefert bei der Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure Phenyloxalessigsäureanhydrid (Syst. No. 2494) (BOUGAULT, *C. r.* **159**, 745; **162**, 761).

Methylester-amid, Phenyl-methoxalyl-essigsäureamid, Phenyl-carbaminylbrenztraubensäuremethylester $C_{11}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf Phenyl-cyan-brenztraubensäuremethylester bei gewöhnlicher Temperatur und nachfolgenden Zusatz von Methanol und Wasser (BOUGAULT, *C.* **1915** I, 671). — Gelbliche Krystalle. F: 109—112°.

Äthylester-amid, Phenyl-äthoxalyl-essigsäureamid, Phenyl-carbaminyl-brenztraubensäureäthylester $C_{12}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenyl-cyan-brenztraubensäureäthylester durch Einw. von konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und nachfolgenden Zusatz von Alkohol und Wasser (BOUGAULT, *C. r.* **158**, 1425; *C.* **1915** I, 671). — Krystallinisch. F: 98—100°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther. Löslich in verd. Alkalilaugen. — Gibt beim Erhitzen auf 120—130° oder beim Kochen mit Wasser oder Alkalicarbonat-Lösungen Phenyloxalessigsäureimid $C_6H_5 \cdot HC\langle{}^{CO \cdot CO}_{CO \cdot NH}$ (Syst. No. 3237) (B., *C.* **1915** I, 671). Gibt bei längerer Einw. von kalter verdünnter Natronlauge Phenylbrenztraubensäure (B., *C.* **1915** I, 671). — Gibt mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung (B., *C. r.* **158**, 1425).

Methylester-nitril, Phenyl-cyan-brenztraubensäuremethylester $C_{11}H_9O_3N = C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzylcyanid und Oxalsäuredimethylester in Gegenwart von Natriummethylat in Methanol (BOUGAULT, *C.* **1915** I, 671). — Krystalle. F: 115°.

Äthylester-nitril, Phenyl-cyan-brenztraubensäureäthylester $C_{12}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 860)*. *B.* Neben α.α'-Diphenyl-ketipinsäuredinitril bei der Einw. von Diäthyloxalat auf die Mononatriumverbindung des Benzylcyanids (BODROUX, *Bl.* [4] **9**, 653; vgl. *C. r.* **151**, 1358). — *Darst.* aus Oxalester und Benzylcyanid mit Hilfe von Natriumäthylat-Lösung: Organic Syntheses **11** [New York 1931]; S. 40; HEMMERLÉ, *A. ch.* [9] **7**, 229. — Liefert bei der Einw. von wäßrig-alkoholischer Salzsäure Phenyloxalessigsäureimid $C_6H_5 \cdot HC\langle{}^{CO \cdot CO}_{CO \cdot NH}$ (Syst. No. 3237) (WISLICENUS, PENNDORF, *B.* **43**, 1841). Eine Lösung von Phenyl-cyan-brenztraubensäureäthylester in konz. Schwefelsäure liefert beim Verdünnen mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur Phenylbrenztraubensäure und wenig Phenyloxalessigsäureanhydrid $C_6H_5 \cdot HC\langle{}^{CO \cdot CO}_{CO \cdot O}$ (Syst. No. 2494) und Phenyloxalessigsäureimid, beim Verdünnen mit Wasser bei 0° ein Produkt, das bei Zimmertemperatur in phenylbrenztraubensaures Ammonium und CO_2 zerfällt, beim Verdünnen mit absol. Alkohol Phenyloxalessigsäureimid, beim Verdünnen mit Alkohol und Wasser Phenyloxalessigsäureimid und Phenyl-äthoxalyl-essigsäureamid (s. o.) (BOUGAULT, *J. Pharm. Chim.* [7] **10** [1914], 302; vgl. BOU., *C. r.* **158**, 1424; H., *A. ch.* [9] **7**, 231), beim Verdünnen mit Eisessig und Wasser Phenyloxalessigsäureanhydrid (BOU., *C. r.* **162**, 760).

α'-Oxo-α-[2-brom-phenyl]-bernsteinsäure (?), 2-Brom-phenyloxalessigsäure (?) $C_{10}H_7O_5Br = C_6H_4Br \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_4Br \cdot C(CO_2H):C(OH) \cdot CO_2H$ (?).

a) Ketonform. *B.* Aus der Ketonform des [2-Brom-phenyl]-cyan-brenztraubensäureäthylesters durch Auflösen in verd. Natronlauge und Ansäuern mit verd. Salzsäure bei 50° (OPOLSKI, CZAPOROWSKI, ZACHARSKI, *B.* **49**, 2291). Aus der Enolform (s. u.) bei längerer Berührung mit der Mutterlauge oder beim Auflösen in Alkohol und Verdünnen mit Wasser (O., Cz., Z.). — Krystalle. F: 148—150°. — Gibt mit Eisenchlorid in Eisessig keine Färbung.

b) Enolform. *B.* Aus der Ketonform des [2-Brom-phenyl]-cyan-brenztraubensäureäthylesters durch Auflösen in verd. Natronlauge und Ansäuern mit verd. Salzsäure bei 0°; die zuerst entstehende Enolform des [2-Brom-phenyl]-cyan-brenztraubensäureäthylesters wird rasch abfiltriert (OPOLSKI, CZAPOROWSKI, ZACHARSKI, *B.* **49**, 2291). — Krystalle.

F: 82° (Zers.). — Geht bei längerer Berührung mit der Mutterlauge oder beim Auflösen in Alkohol und Verdünnen mit Wasser in die Ketonform (s. o.) über. — Gibt mit Eisenchlorid in Eisessig eine rote Färbung.

[2-Brom-phenyl]-cyan-brenztraubensäureäthylester $C_{12}H_{10}O_3NBr = C_6H_4Br \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_4Br \cdot C(CN):C(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$.

a) Ketonform. *B.* Durch Umsetzen von 2-Brom-benzylcyanid mit Diäthyloxalat in Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol und Zerlegen des entstandenen Natriumderivats mit Essigsäure (OPOLSKI, CZAPOROWSKI, ZACHARSKI, *B.* **49**, 2289). — Krystalle. F: 140—142°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig. — Liefert beim Auflösen in überschüssiger verdünnter Natronlauge und Ansäuern mit verd. Salzsäure bei 0° die Enolform des [2-Brom-phenyl]-cyan-brenztraubensäureäthylesters (s. u.); im Filtrat scheidet sich sehr rasch die Enolform und weiterhin die Ketonform der 2-Brom-phenyloxalessigsäure(?) (S. 417) ab. Gibt mit 1 Mol Phenylhydrazin Oxalsäure-äthylester-phenylhydrazid, mit überschüssigem Phenylhydrazin Oxalsäure-bis-phenylhydrazid. — Gibt mit Eisenchlorid in essigsaurer Lösung keine Färbung.

b) Enolform (wohl nicht einheitlich). *B.* Aus der Ketonform (s. o.) durch Auflösen in überschüssiger verdünnter Natronlauge und Ansäuern mit verd. Salzsäure bei 0° (O., Cz., Z., *B.* **49**, 2290). — Gelbe Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung zwischen 98° und 120°. Ziemlich schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Äther und Benzol. — Entfärbt Brom in Eisessig. Gibt mit Eisenchlorid in essigsaurer Lösung eine tiefrote Färbung. — $NaC_{12}H_9O_3NBr$. Hellgelb. Sehr leicht löslich in Wasser. — $AgC_{12}H_9O_3NBr$. Hellgelb.

[4-Brom-phenyl]-cyan-brenztraubensäureäthylester $C_{12}H_{10}O_3NBr = C_6H_4Br \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_4Br \cdot C(CN):C(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$.

a) Ketonform. *B.* Durch Umsetzen von 4-Brom-benzylcyanid mit Diäthyloxalat in Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol und Zerlegen des entstandenen Natriumderivats mit Essigsäure (OPOLSKI, CZAPOROWSKI, ZACHARSKI, *B.* **49**, 2286). — Krystalle (aus Benzol). F: 147,5°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton und heißem Benzol. Löst sich langsam in Sodalösung. — Liefert beim Auflösen in überschüssiger verdünnter Natronlauge oder Kalilauge und Ansäuern mit verd. Salzsäure die Enolform (s. u.). Gibt mit 1 Mol Phenylhydrazin in Eisessig auf dem Wasserbad das Phenylhydrazon (F: 118°), mit 1 Mol Phenylhydrazin in Alkohol bei Zimmertemperatur Oxalsäure-äthylester-phenylhydrazid, mit überschüssigem Phenylhydrazin bei Zimmertemperatur Oxalsäure-bis-phenylhydrazid. — Gibt in essigsaurer Lösung keine Eisenchlorid-Reaktion.

b) Enolform (wohl nicht einheitlich). *B.* Aus der Ketonform (s. o.) durch Auflösen in überschüssiger verdünnter Natronlauge oder Kalilauge und Ansäuern mit verd. Salzsäure (OPOLSKI, CZAPOROWSKI, ZACHARSKI, *B.* **49**, 2288). — Orangefarben. Schmilzt unter Zersetzung gegen 60°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, löslich in Eisessig und Aceton. Leicht löslich in Sodalösung mit gelber Farbe. — Ist in trocknem Zustande längere Zeit haltbar. Addition von Brom in Eisessig-Lösung: O., Cz., Z. — Gibt mit Eisenchlorid in Eisessig eine rote Färbung. — $NH_4C_{12}H_9O_3NBr$. Gelber Niederschlag. Färbt sich bei 90° dunkel und zersetzt sich. — $NaC_{12}H_9O_3NBr$. Gelb, löslich in Wasser und Alkohol. — $KC_{12}H_9O_3NBr$. Grünlichgelb. — $AgC_{12}H_9O_3NBr$. Gelb, lichtempfindlich.

2. ***β-Oxo-β-phenyl-isobernsteinsäure, Benzoylmalonsäure, Acetophenon-ω.ω-dicarbonsäure*** bezw. ***β-Oxy-benzalmalonsäure*** $C_{10}H_8O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO_2H)_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(OH):C(CO_2H)_2$.

Benzoylmalonsäurediäthylester $C_{14}H_{16}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 861)*. *B.* Neben anderen Verbindungen bei aufeinanderfolgender Einw. von Natriumamid und Chlorameisensäureäthylester auf Acetophenon in indifferenten Lösungsmitteln (HALLER, BAUER, *C. r.* **152**, 555; *A. ch.* [10] **1**, 287). — Kp_{11}: 185—186° (H., B.). — Liefert bei Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig und nachfolgender Verseifung mit Kalilauge Benzylmalonsäure (SCHEIBER, *A.* **389**, 145).

Azin des Benzoylmalonsäurediäthylesters $C_{28}H_{32}O_8N_2 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2CH \cdot C(C_6H_5): N \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Bis-[α-chlor-benzal]-hydrazin (Ergw. Bd. IX, S. 135) und Natrium-malonester in Äther (STOLLÉ, HELWERTH, *B.* **47**, 1141). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 103°. Löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser.

Benzoylmalonsäure-methylester-nitril, Benzoylcyanessigsäuremethylester $C_{11}H_9O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 861)*. Kryoskopisches Verhalten in Benzol: GUINCHANT, *A. ch.* [9] **10**, 49. — $NaC_{11}H_8O_3N$. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: G., *A. ch.* [9] **9**, 107.

Benzoylmalonsäure-äthylester-nitril, Benzoylcyanessigsäureäthylester $C_{12}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 861)*. $NaC_{12}H_{10}O_3N$. Kryoskopisches Verhalten in Wasser: GUINCHANT, *A. ch.* [9] **9**, 92.

2-Nitro-benzoylmalonsäure-äthylester-nitril, 2-Nitro-benzoylcyanessigsäure-äthylester $C_{12}H_{10}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 862)*. *B.* Zur Bildung aus Natrium-cyanessigester und 2-Nitro-benzoylchlorid (MAVROJANNIS, *C. r.* **132**, 1054) vgl. GABRIEL, *B.* **51**, 1509. — Nadeln (aus Alkohol). F: 91° (G.). — Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor 4-Oxy-2-amino-chinolin (G.). — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine gelbrote Färbung (G.).

4-Nitro-benzoylmalonsäurediäthylester $C_{14}H_{15}O_7N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von 4-Nitro-benzoylchlorid auf Natrium-malonester in Alkohol + Äther (JACKSON, WHITMORE, *Am. Soc.* **37**, 1929). — Nadeln (aus Methanol). F: 93° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton, schwer in kaltem Methanol und Essigester, unlöslich in Wasser.

3. ***2-Carboxy-benzoylessigsäure, Benzoylessigsäure-o-carbonsäure, Acetophenon-2.ω-dicarbonsäure*** $C_{10}H_8O_5 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Benzoylessigsäure-o-[carbonsäuremethylamid] bezw. 1-Oxy-3-oxo-2-methyl-1-carboxymethyl-isoindolin, 3-Oxy-2-methyl-phthalimidin-essigsäure-(3) $C_{11}H_{11}O_4N = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ bezw. nebenstehende Formel. *B.* Durch Auflösen von Phthalylessigsäure (Syst. No. 2619) in eiskalter 33%iger Methylaminlösung und Fällen der Lösung mit Salzsäure bei 0° (GABRIEL, *B.* **18**, 2452). — Krystallpulver. F: 145° (Zers.); löslich in Alkalien (GA.). — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Natronlauge entsteht 2-Methyl-phthalimidin-essigsäure-(3) (*Hptw.*, Syst. No. 3366) (GA., GIEBE, *B.* **29**, 2524). Wird durch konz. Schwefelsäure in 2-Methyl-3-carboxymethylen-phthalimidin (*Hptw.*, Syst. No. 3366) übergeführt (GA.).

[Formel: CO, N·CH₃, HO, C, CH₂·CO₂H]

4. ***2-Carboxy-phenylbrenztraubensäure, 2-Carboxy-benzylglyoxylsäure, Phenylbrenztraubensäure-o-carbonsäure*** $C_{10}H_8O_5 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$.

[α-Chlor-2-carbomethoxy-benzyl]-glyoxylsäureäthylester, [2-Carbomethoxy-phenyl]-chlorbrenztraubensäureäthylester $C_{13}H_{13}O_5Cl = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenyldiazomethan-carbonsäure-(2)-methylester (S. 316) und Äthoxalylchlorid in kaltem Petroläther (STAUDINGER, MÄCHLING, *B.* **49**, 1976). — Nadeln (aus Petroläther). F: 54—55°.

3. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{10}O_5$.

1. ***γ-Oxo-γ-phenyl-propan-α.β-dicarbonsäure, Benzoylbernsteinsäure*** $C_{11}H_{10}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(OH){:}C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{15}H_{18}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(OH){:}C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 864)*. Enthält in alkoh. Lösung der Bromtitration zufolge ca. 4% Enol (K. H. MEYER, *B.* **45**, 2856). — Liefert bei der Einw. von Stickoxyden Oximinobernsteinsäurediäthylester und geringe Mengen Oximinobernsteinsäuremonoäthylester (SCHMIDT, DIETERLE, *A.* **377**, 66).

2. ***α-Oxo-γ-phenyl-propan-α.β-dicarbonsäure, α'-Oxo-α-benzyl-bernsteinsäure, Benzyloxalessigsäure*** $C_{11}H_{10}O_5 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{15}H_{18}O_5 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 864)*. *B.* Aus Hydrozimtsäureäthylester und Oxalsäurediäthylester in Gegenwart von Kaliumäthylat in Alkohol + Äther (v. AUWERS, *A.* **415**, 165). — Gibt bei der Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure Inden-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester (BOUGAULT, *C. r.* **159**, 746).

3. ***γ-Oxo-γ-phenyl-propan-α.α-dicarbonsäure, Phenacylmalonsäure, Propiophenon-β.β-dicarbonsäure*** $C_{11}H_{10}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ *(S. 865)*. F: 177—178° (Zers.) (WIDMAN, *B.* **51**, 540).

4. ***β-Oxo-γ-phenyl-propan-α.α-dicarbonsäure, Phenacetylmalonsäure*** $C_{11}H_{10}O_5 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{15}H_{18}O_5 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 866)*. Gibt bei mehrtägiger Einw. von konz. Schwefelsäure 1.3-Dioxy-naphthoesäure-(2)-äthylester (METZNER, *A.* **298**, 383). Liefert beim Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin und wenig Soda in verd. Alkohol 3-Benzyl-isoxazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester (M., *A.* **298**, 379). Gibt mit Anilin bei gewöhnlicher Temperatur Phenylessigsäureanilid (M., *A.* **298**, 379). Liefert mit Phenylhydrazin in heißem Eisessig 1-Phenyl-3-benzyl-pyrazolon-(5) (M., *A.* **298**, 381).

S. 866, Zeile 18 v. o. statt „unzersetzt" lies „nicht unzersetzt".

5. ***a-Oxo-a-phenyl-propan-β.β-dicarbonsäure, Methyl-benzoyl-malonsäure, Propiophenon-a.a-dicarbonsäure*** $C_{11}H_{10}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{15}H_{18}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf Natrium-methylmalonsäurediäthylester in Äther (R. MEYER, LÜDERS, *A.* **415**, 43). — Tafeln. F: 36—38°. Kp_{18}: 193—195°. Sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. — Wird beim Kochen mit Wasser oder beim Schütteln mit Barytwasser unter Bildung von Benzoesäure gespalten. Gibt mit Phenylhydrazin in Äther β-Benzoyl-phenylhydrazin und Methylmalonsäurediäthylester.

6. ***a-[4-Carboxy-phenyl]-acetessigsäure*** $C_{11}H_{10}O_5 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

a-[2-Nitro-4-cyan-phenyl]-acetessigsäureäthylester $C_{13}H_{12}O_5N_2 = NC\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Brom-3-nitro-benzonitril und Natrium-acetessigester in siedendem Äther (BORSCHE, STACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI, *B.* **49**, 2227). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 85°. — Liefert beim Kochen mit Eisessig und Schwefelsäure 2-Nitro-4-carboxy-phenylaceton. Wird in äther. Lösung durch Ammoniak in 2-Nitro-4-cyan-phenylessigsäureäthylester und Acetamid gespalten.

7. ***2-Methyl-benzoylmalonsäure, o-Toluylmalonsäure*** $C_{11}H_{10}O_5 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$.

6-Nitro-2-methyl-benzoylmalonsäurediäthylester $C_{15}H_{17}O_7N = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 6-Nitro-2-methyl-benzoylchlorid und Natrium-malonester in Benzol bei ca. 10° (GABRIEL, THIEME, *B.* **52**, 1086). — Prismen (aus Alkohol). F: 60°. Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor 2.4-Dioxy-5-methyl-chinolin. — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine rotgelbe Färbung. — $KC_{15}H_{16}O_7N$. Gelbe Nadeln (aus Aceton).

8. ***4-Carboxymethyl-phenylbrenztraubensäure, Phenylbrenztraubensäure-essigsäure-(4), p-Phenylen-essigsäure-brenztraubensäure*** $C_{11}H_{10}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Bei längerem Kochen von [4-Cyanmethyl-phenyl]-cyan-brenztraubensäureäthylester (S. 451) mit 25%iger Schwefelsäure (WISLICENUS, PENNDORF, *B.* **43**, 1840). — Gelbe Flocken. F: 199—200° nach vorherigem Sintern. Fast unlöslich in Eisessig, Benzol und Chloroform. — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung.

9. ***4-Acetyl-phenylmalonsäure*** $C_{11}H_{10}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH(CO_2H)_2$.

2-Nitro-4-acetyl-phenylmalonsäuredimethylester $C_{13}H_{13}O_7N = CH_3\cdot CO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Brom-3-nitro-acetophenon und Natrium-malonsäuredimethylester in Äther bei mehrtägigem Kochen (BORSCHE, STACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI, *B.* **49**, 2236). — Bräunliche Rhomboeder (aus Methanol). F: 96°.

4. Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{12}O_5$.

1. ***δ-Oxo-β-phenyl-butan-a.δ-dicarbonsäure, a'-Oxo-β-phenyl-adipinsäure*** $C_{12}H_{12}O_5 = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Phenyldihydroresorcin (DIECKMANN, HARDT, *B.* **52**, 1138 Anm. 1). — Verteilung zwischen Wasser und Äther: D., H., *B.* **52**, 1141. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: D., H., *B.* **52**, 1139. Elektrolytische Dissoziationskonstante der 1. Stufe: $k_1 = 9,3\times10^{-3}$, der 2. Stufe: $k_2 = 11\times10^{-6}$.

2. ***β-[2-Carboxy-phenyl]-a-acetyl-propionsäure, a-[2-Carboxy-benzyl]-acetessigsäure*** $C_{12}H_{12}O_5 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

a-[2-Cyan-benzyl]-acetessigsäureäthylester $C_{14}H_{15}O_3N = NC\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-acetessigester und 2-Cyan-benzylchlorid in Alkohol (MITCHELL, THORPE, *Soc.* **97**, 2278). — Kp_{20}: 210°. — Gibt bei der Hydrolyse mit verd. Schwefelsäure β-[2-Carboxy-phenyl]-propionsäure. Liefert beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung 1-Imino-hydrinden-carbonsäure-(2)-äthylester.

3. ***5-Methyl-2-acetyl-phenylmalonsäure*** $C_{12}H_{12}O_5$, s. nebenstehende Formel.

CO·CH₃ / ·CH(CO₂H)₂ / CH₃

4-Nitro-5-methyl-2-acetyl-phenylmalonsäurediäthylester $C_{16}H_{19}O_7N = CH_3\cdot CO\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 6-Chlor-3-nitro-4-methyl-acetophenon und Natrium-malonester in Äther bei 36-stündigem Kochen (BORSCHE, STACKMANN, MAKAROFF-SEMJANSKI, *B.* **49**, 2241). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 65—66°.

5. **γ-Oxo-β-benzyl-pentan-β.δ-dicarbonsäure, α.α'-Dimethyl-α-benzyl-aceton-α.α'-dicarbonsäure** $C_{14}H_{16}O_5 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(CO_2H)\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{18}H_{24}O_5 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-cyclobutandion-(2.4)-carbonsäure-(1)-äthylester durch Einw. von Natriumäthylat und Benzylchlorid (SCHROETER, *B.* **49**, 2720). — Kp_{14}: 195—196°.

6. **δ-Oxo-γ-benzyl-heptan-γ.ε-dicarbonsäure, α.α'-Diäthyl-α-benzyl-aceton-α.α'-dicarbonsäure** $C_{16}H_{20}O_5 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)(CO_2H)\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{20}H_{28}O_5 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1.3-Diäthyl-cyclobutandion-(2.4)-carbonsäure-(1)-äthylester durch Einw. von Natriumäthylat und Benzylchlorid (SCHROETER, *B.* **49**, 2721). — Kp_{15}: 206—207°.

e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_5$.

1. **γ-Oxo-ε-phenyl-δ-amylen-β.β-dicarbonsäure, α-Cinnamoyl-isobernsteinsäure, Methyl-cinnamoyl-malonsäure** $C_{13}H_{12}O_5 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{17}H_{20}O_5 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriummethylmalonsäurediäthylester und Zimtsäurechlorid in Äther (R. MEYER, LÜDERS, *A.* **415**, 46). — Hellgelbe Flüssigkeit. Kp_{15}: 225—230°. — Gibt beim Erwärmen mit Kalilauge Zimtsäure und Methylmalonsäure. Liefert mit Phenylhydrazin in Äther Zimtsäurephenylhydrazid und Methylmalonsäurediäthylester.

2. **4(oder 2)-Phenyl-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(1)-essigsäure-(2 oder 4)** $C_{15}H_{16}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot HC\lt\begin{matrix}CH(CO_2H)\cdot CO\\CH_2-CH(C_6H_5)\end{matrix}\gt CH_2$ oder $C_6H_5\cdot HC\lt\begin{matrix}CH(CO_2H)\text{———}CO\\CH_2\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)\end{matrix}\gt CH_2$.

Dimethylester $C_{17}H_{20}O_5 = C_6H_5\cdot C_6H_7O(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 874)*. Gibt beim Erhitzen mit Wasser auf 200° 3-Phenyl-cyclohexanon-(5)-essigsäure-(1)-methylester (MEERWEIN, *A.* **398**, 247).

S. 874, Zeile 7 v. u. statt „(S. 737)" lies „(S. 739)".

f) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_5$.

1.3-Dioxo-2-acetyl-hydrinden-carbonsäure-(2), 2-Acetyl-indandion-(1.3)-carbonsäure-(2) $C_{12}H_8O_5 = C_6H_4\lt\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\gt C\lt\begin{matrix}CO\cdot CH_3\\CO_2H\end{matrix}$.

Äthylester $C_{14}H_{12}O_5 = C_6H_4\lt\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\gt C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Diese Konstitution wird dem unter der Formel $C_6H_4\lt\begin{matrix}C:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\CO\gt O\end{matrix}$ (?) (Syst. No. 2620) registrierten Phthalylacetessigester vom Schmelzpunkt 124° zugeschrieben (SCHEIBER, *A.* **389**, 127, 137; SCH., HOPFER, *B.* **53**, 898; vgl. auch v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **51**, 1113).

1-Oxo-3-imino-2-acetyl-hydrinden-carbonsäure-(2)-äthylester (?) $C_{14}H_{13}O_4N = C_6H_4\lt\begin{matrix}C(:NH)\\CO\end{matrix}\gt C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (?). *B.* Wurde einmal bei der Umsetzung von 2-Cyanbenzoylchlorid mit Natrium-acetessigester in siedendem Benzol erhalten (SCHEIBER, HAUN, *B.* **47**, 3330). — Goldgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 129°. — Beim Erwärmen mit Natronlauge wird Ammoniak entwickelt. — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine rote Färbung.

g) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_5$.

Naphthalin-carbonsäure-(1)-oxalylsäure-(8), [8-Carboxy-naphthyl-(1)]-glyoxylsäure, Naphthalonsäure $C_{13}H_8O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von „Oxyoxoperinaphthinden"

[Formel: Naphthalinring mit $\cdot CO_2H$ und $\cdot CO\cdot CO_2H$]

(Ergw. Bd. VII/VIII, S. 391) mit Permanganat in alkal. Lösung (ERRERA, CUFFARO, *G.* **41** II, 809). Aus dem Alkoholat des Perinaphthindantrions-(1.2.3) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 478) bei Einw. von siedender Sodalösung und nachfolgender Luftoxydation (E., AJON, *G.* **44** II, 96). — Fast farblose Nadeln (aus Eisessig). F: 225° (Zers.); löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Benzol (E., C.). — Färbt sich am Licht gelb (E., C.). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Naphthalsäureanhydrid und den Äther $C_{10}H_6\langle{}^{CH—O—CH}_{CO>O\ O<CO}\rangle C_{10}H_6$ (Syst. No. 2513) (E., C.). Gibt bei 2-stdg. Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,5) und rotem Phosphor Naphthalidcarbonsäure $C_{10}H_6\langle{}^{CH-CO_2H}_{CO>O}$ (Syst. No. 2619), bei 8-stdg. Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,67) und rotem Phosphor Acenaphthen, 8-Methyl-naphthoesäure-(1) und geringe Mengen Naphthalidcarbonsäure (E., A., *G.* **44** II, 94, 97).

Dimethylester $C_{15}H_{12}O_5 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_3$. Schwach gefärbte Krystalle (aus Benzin). F: 130—131° (ERRERA, AJON, *G.* **44** II, 96). Leicht löslich in Alkohol und Benzol. — Wird am Licht rot.

Diäthylester $C_{17}H_{16}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Schwach bräunliche Nadeln oder Prismen (aus Benzin). F: 94—95° (ERRERA, AJON, *G.* **44** II, 97).

h) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_5$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{10}O_5$.

1. *a-Oxo-diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.4), 4-Benzoyl-isophthalsäure, Benzophenon-dicarbonsäure-(2.4)* $C_{15}H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(CO_2H)_2$ [Formel: CO₂H-Gruppen in 2- und 4-Stellung]

2′-Chlor-benzophenon-dicarbonsäure-(2.4) $C_{15}H_9O_5Cl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Aus 2′-Chlor-2.4-bis-trichlormethyl-benzophenon durch Erhitzen mit verd. Natronlauge oder durch Verrühren mit konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und nachfolgendes Verdünnen mit Wasser (AGFA, D. R. P. 267271; *C.* **1913** II, 2014; *Frdl.* **11**, 201). — F: 304°.

2. *a-Oxo-diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.4′), Benzophenon-dicarbonsäure-(2.4′)* $C_{15}H_{10}O_5 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

3′-Chlor-benzophenon-dicarbonsäure-(2.4′) $C_{15}H_9O_5Cl = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$ *(S. 883)*. $BaC_{15}H_7O_5Cl$ (bei 120°). Leicht löslich in Wasser (ULLMANN, DASGUPTA, *B.* **47**, 557).

3. *a-Oxo-diphenylmethan-dicarbonsäure-(4.4′), Benzophenon-dicarbonsäure-(4.4′)* $C_{15}H_{10}O_5 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 883)*. *B.* Aus 4.4′-Dimethylbenzophenon durch aufeinanderfolgende Oxydation mit verd. Salpetersäure und mit alkal. Permanganat-Lösung (STAUDINGER, CLAR, *B.* **44**, 1632). — Gibt beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in Schwefelkohlenstoff Benzophenon-dicarbonsäure-(4.4′)-dichlorid (LIMPRICHT, *A.* **312**, 98), beim Erhitzen mit 3 Mol Phosphorpentachlorid auf 140° Diphenyldichlormethan-dicarbonsäure-(4.4′)-dichlorid (ST., CL.).

Dimethylester $C_{17}H_{14}O_5 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 884)*. F: 225° (STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 98). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen: ST., K.

2. Oxo-carbonsäuren $C_{17}H_{14}O_5$.

1. *β-Oxo-a.γ-diphenyl-propan-a.γ-dicarbonsäure, a.a′-Diphenyl-aceton-a.a′-dicarbonsäure* $C_{17}H_{14}O_5 = HO_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

Dimethylester $C_{19}H_{18}O_5 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln einer äther. Lösung von 1.3-Diphenyl-cyclobutandion-(2.4)-dicarbonsäure-(1.3)-dimethylester (S. 444) mit Wasser (STAUDINGER, HIRZEL, *B.* **50**, 1032). — Krystalle (aus Methanol). F: 90—91°. — Gibt eine dunkelviolette Eisenchlorid-Reaktion.

2. *a-Oxo-γ.γ-diphenyl-propan-a.β-dicarbonsäure, a′-Oxo-a-benzhydryl-bernsteinsäure, Benzhydryloxalessigsäure, β.β-Diphenyl-a-oxal-propionsäure* $C_{17}H_{14}O_5 = (C_6H_5)_2CH\cdot CH(CO_2H)\cdot CO\cdot CO_2H$ bezw. $(C_6H_5)_2CH\cdot C(CO_2H):C(OH)\cdot CO_2H$.

Monoäthylester $C_{19}H_{18}O_5 = (C_6H_5)_2CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO_2H$ bezw. $(C_6H_5)_2CH\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):C(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus dem Kaliumsalz des Diäthylesters beim Umkrystallisieren aus gewöhnlichem Alkohol unter Zusatz von Äther oder beim Auf-

bewahren an feuchter Luft; man zerlegt das Kaliumsalz durch Schütteln mit verd. Schwefelsäure und Äther (WISLICENUS, EBLE, *B.* **50**, 258). Aus den beiden Formen des Diäthylesters beim Auflösen in Sodalösung und Ansäuern (W., E., *B.* **50**, 256). — F: 96—97°. Krystallisiert aus Benzol + Petroläther mit $^1/_3$ C_6H_6; die Krystalle sintern bei 85°, schmelzen bei 90° bis 92° und geben das Benzol bei 60—70° ab. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther und Ligroin; schwer löslich in Wasser mit schwach saurer Reaktion. — Gibt beim Kochen mit Kalilauge Oxalsäure und β.β-Diphenyl-propionsäure. Entfärbt Brom in Chloroform nach einiger Zeit. Liefert mit alkoh. Salzsäure die Ketonform des β.β-Diphenyl-α-oxal-propionsäure-diäthylesters. — Gibt mit $FeCl_3$ in Alkohol nach 1—2 Minuten eine intensive blauviolette Färbung. Das Phenylhydrazon schmilzt bei 190—192°. — $KC_{19}H_{17}O_5 + H_2O$. Nadeln (aus wasserhaltigem Alkohol + Äther). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei ca. 200° (Zers.). Löslich in Wasser, Alkohol und Essigester. Gibt mit Eisenchlorid zunächst keine Färbung; nach 5—10 Minuten erzeugt wenig Eisenchlorid eine weinrote, viel Eisenchlorid eine blauviolette Färbung.

Diäthylester $C_{21}H_{22}O_5 = (C_6H_5)_2CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $(C_6H_5)_2CH\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5){:}C(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$.

a) Ketonform. *B.* Aus der Enolform bei längerem Aufbewahren oder beim Umkrystallisieren aus verd. Alkohol (WISLICENUS, EBLE, *B.* **50**, 256). Beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine wäßr. Lösung des Kaliumsalzes der Enolform (W., E.). — Stäbchen (aus verd. Alkohol). F: 60—61°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, löslich in 65 Tln. Petroläther. — Gibt beim Erhitzen auf ca. 200° Benzhydrylmalonsäurediäthylester und CO. Wird bei 2-tägiger Einw. von Sodalösung unter Bildung des Monoäthylesters (s. o.) gelöst. Liefert mit Phenylhydrazin in Alkohol in der Kälte ein bei 112° schmelzendes Additionsprodukt, bei mehrstündiger Einw. bei Zimmertemperatur das Phenylhydrazon (F: 90—91°). — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung erst nach mehreren Stunden eine violettrote Färbung; die auf 100° erhitzte Schmelze erzeugt mit $FeCl_3$ in Alkohol sofort eine starke Farbreaktion.

b) Enolform. *B.* Das Kaliumsalz (s. u.) entsteht aus Oxalsäurediäthylester und β.β-Diphenyl-propionsäureäthylester bei Gegenwart von Kaliumäthylat in Äther + Alkohol; man löst es in Wasser und rührt die Lösung in kalte 30%ige Schwefelsäure ein (WISLICENUS, EBLE, *B.* **50**, 254). — Rhombenförmige Tafeln (aus Benzol + Petroläther). Höchster beobachteter Schmelzpunkt: 99—101°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, löslich in ca. 400 Tln. Petroläther. Leicht löslich in Sodalösung. — Geht bei längerem Aufbewahren im Exsiccator, schneller beim Liegen an der Luft oder beim Umkrystallisieren aus Alkohol, in die Ketonform über. Liefert bei längerer Einw. von Sodalösung den Monoäthylester (S. 422). Gibt beim Kochen mit überschüssiger Kalilauge Oxalsäure und β.β-Diphenyl-propionsäure. Entfärbt Brom in Chloroform sofort. — Die frisch bereitete alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violettrote Färbung, die allmählich in Hellbraunrot übergeht. Gibt mit Kupferacetat in Alkohol eine grüne Färbung. — $KC_{21}H_{21}O_5$. Stäbchen. F: ca. 200° (Zers.). Schwer löslich in Benzol und Äther, sehr leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer löslich in Wasser mit alkal. Reaktion. Gibt beim Umkrystallisieren aus gewöhnlichem Alkohol das Kaliumsalz des Monoäthylesters. Aus der wäßr. Lösung erhält man beim Eintragen in kalte 30%ige Schwefelsäure die Enolform, beim Einleiten von CO_2 die Ketonform. Gibt in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ sofort eine tief violettrote Färbung, die bald in Gelbbraun übergeht.

3. Oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{16}O_5$.

1. ***δ-Oxo-α.δ-diphenyl-butan-β.β-dicarbonsäure, α-Phenyl-γ-benzoyl-propan-β.β-dicarbonsäure, α-Benzyl-β-benzoyl-isobernsteinsäure, Benzyl-phenacyl-malonsäure*** $C_{18}H_{16}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$.

α-Brom-α-phenyl-γ-[4-brom-benzoyl]-propan-β.β-dicarbonsäure, [α-Brom-benzyl]-[4-brom-phenacyl]-malonsäure $C_{18}H_{14}O_5Br_2 = C_6H_4Br\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot CHBr\cdot C_6H_5$. *B.* Neben überwiegenden Mengen γ-Brom-γ-phenyl-β-[4-brom-benzoyl]-propan-α.α-dicarbonsäure beim Einleiten von Bromwasserstoff in eine Eisessig-Lösung von 2-Phenyl-3-[4-brom-benzoyl]-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1) (KOHLER, HILL, BIGELOW, *Am. Soc.* **39**, 2414). — Tafeln (aus Äther). — Gibt beim Erhitzen 5-Oxo-2-[4-brom-phenyl]-4-benzal-4.5-dihydro-furan und andere Produkte.

2. ***δ-Oxo-β.δ-diphenyl-butan-α.α-dicarbonsäure, β-Phenyl-γ-benzoyl-propan-α.α-dicarbonsäure, β-Phenyl-β-phenacyl-isobernsteinsäure, [α-Phenyl-β-benzoyl-äthyl]-malonsäure*** $C_{18}H_{16}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2H)_2$ *(S. 886)*. Bei der Reduktion des Kaliumsalzes mit Natriumamalgam entstehen δ-Oxy-β.δ-diphenyl-butan-α-carbonsäure und geringe Mengen δ-Oxy-β.δ-diphenyl-butan-α.α-dicarbonsäure (DAVIS, *Am. Soc.* **46**, 1135).

Dimethylester $C_{20}H_{20}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Benzalacetophenon und Malonsäuredimethylester bei Gegenwart von Piperidin (KOHLER, *Am.* **46**, 481) oder von wenig Natriummethylat (K., CONANT, *Am. Soc.* **39**, 1410; DAVIS, *Am. Soc.* **41**, 1134) in siedendem Methanol. Durch Umsetzung von Benzalacetophenon mit Brommalonsäuredimethylester und Zink in Benzol (K., HERITAGE, MACLEOD, *Am.* **46**, 234). Durch Reduktion der beiden 2-Phenyl-3-benzoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylester mit Zinkstaub und Essigsäure in verd. Methanol (K., Co., *Am. Soc.* **39**, 1419). — Nadeln (aus Methanol). F: 107°; leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton, schwer in Ligroin (K., H., M.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: CARR, BURT, *Am. Soc.* **40**, 1592. — Liefert beim Bromieren 2 stereoisomere γ-Brom-β-phenyl-γ-benzoyl-propan-α.α-dicarbonsäuredimethylester (K., *Am.* **46**, 483; K., Co.).

Diäthylester $C_{22}H_{24}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Benzalacetophenon und Malonsäurediäthylester bei Gegenwart von Piperidin (KOHLER, *Am.* **46**, 482) oder von Natriumäthylat (DAVIS, *Am. Soc.* **41**, 1134; vgl. VORLÄNDER, KNÖTZSCH, *A.* **294**, 332) in siedendem Alkohol. Aus Malonsäurediäthylester und β-Anilino-β-phenyl-propiophenon bei Gegenwart von Piperidin in Alkohol (MAYER, *Bl.* [4] **19**, 429). Aus β-Phenyl-γ-benzoyl-propan-α.α-dicarbonsäure durch Verestern mit alkoh. Salzsäure (K.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 65° (K.), 60—63° (M.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin (K.; M.). — Liefert mit Brom in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff 2 stereoisomere γ-Brom-β-phenyl-γ-benzoyl-propan-α.α-dicarbonsäurediäthylester (K.).

β-Phenyl-γ-[4-brom-benzoyl]-propan-α.α-dicarbonsäure, [α-Phenyl-β-(4-brom-benzoyl)-äthyl]-malonsäure $C_{18}H_{15}O_5Br = C_6H_4Br \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifung des Dimethylesters bezw. des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (KOHLER, HILL, BIGELOW, *Am. Soc.* **39**, 2408). — Krystallwasserhaltige Tafeln (aus Wasser). Verwittert an der Luft und gibt das Krystallwasser im Vakuum ab. — Gibt beim Erhitzen auf 135—140° β-Phenyl-γ-[4-brom-benzoyl]-buttersäure (K., STEELE, *Am. Soc.* **41**, 1096).

Dimethylester $C_{20}H_{19}O_5Br = C_6H_4Br \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Malonsäuredimethylester und 4-Brom-ω-benzal-acetophenon bei Gegenwart von Natriummethylat in Methanol (KOHLER, HILL, BIGELOW, *Am. Soc.* **39**, 2408). Aus dem höherschmelzenden 2-Phenyl-3-[4-brom-benzoyl]-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylester durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure und nachfolgende Wiederveresterung mit methylalkoholischer Salzsäure (K., H., B., *Am. Soc.* **39**, 2409). — Nadeln (aus Methanol). F: 96°. Leicht löslich in Äther und siedendem Methanol. — Liefert bei der Bromierung zwei stereoisomere γ-Brom-β-phenyl-γ-[4-brom-benzoyl]-propan-α.α-dicarbonsäuredimethylester.

Diäthylester $C_{22}H_{23}O_5Br = C_6H_4Br \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Malonester und 4-Brom-ω-benzal-acetophenon bei Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol (KOHLER, HILL, BIGELOW, *Am. Soc.* **39**, 2408). — F: 75—76°.

γ-Brom-β-phenyl-γ-benzoyl-propan-α.α-dicarbonsäuredimethylester, [β-Brom-α-phenyl-β-benzoyl-äthyl]-malonsäuredimethylester $C_{20}H_{19}O_5Br = C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form durch Einw. von Brom auf β-Phenyl-γ-benzoyl-propan-α.α-dicarbonsäuredimethylester in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff (KOHLER, *Am.* **46**, 483); man erhält die höherschmelzende Form als Hauptprodukt, wenn man eine Suspension von β-Phenyl-γ-benzoyl-propan-α.α-dicarbonsäuredimethylester in Chloroform erst mit wenig Brom versetzt und den Rest nach dem Beginn der Reaktion unterhalb —10° zufügt (K., CONANT, *Am. Soc.* **39**, 1411). — Nadeln (aus Methanol). F: 113°. Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Ligroin. — Liefert bei der Einw. von Magnesiummethylat in siedendem Methanol den höherschmelzenden 2-Phenyl-3-benzoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylester; bei der Einw. anderer alkal. Agenzien entsteht daneben die niedrigerschmelzende Form dieses Esters (K., C., *Am. Soc.* **39**, 1412; vgl. K., *Am.* **46**, 485). Einw. von Brom s. S. 425.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Neben der höherschmelzenden Form durch Einw. von Brom auf β-Phenyl-γ-benzoyl-propan-α.α-dicarbonsäuredimethylester in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff (KOHLER, *Am.* **46**, 483). Als einziges Reaktionsprodukt bei der Bromierung von β-Phenyl-γ-benzoyl-propan-α.α-dicarbonsäuredimethylester in Methanol im Sonnenlicht (K., CONANT, *Am. Soc.* **39**, 1411). — Tafeln oder Prismen (aus Methanol). F: 87° (K., *Am.* **46**, 483). Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Ligroin. — Liefert bei der Einw. von Magnesiummethylat in siedendem Methanol den niedrigerschmelzenden 2-Phenyl-3-benzoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylester; bei der Einw. anderer alkal. Agenzien entsteht daneben die höherschmelzende Form dieses Esters (K., C.). Einw. von Brom s. S. 425.

γ-Brom-β-phenyl-γ-benzoyl-propan-α.α-dicarbonsäuredimethylester[1]) liefert mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei Siedetemperatur oder im Sonnenlicht die beiden stereoisomeren α.γ-Dibrom-β-phenyl-γ-benzoyl-propan-α.α-dicarbonsäuredimethylester (KOHLER, *Am.* **46**, 484).

γ-Brom-β-phenyl-γ-benzoyl-propan-α.α-dicarbonsäurediäthylester, [β-Brom-α-phenyl-β-benzoyl-äthyl]-malonsäurediäthylester $C_{22}H_{23}O_5Br = C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form durch Einw. von Brom auf β-Phenyl-γ-benzoyl-propan-α.α-dicarbonsäurediäthylester in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff (KOHLER, *Am.* **46**, 483). — Nadeln (aus Methanol). F: 88°.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. o. — Prismen oder Tafeln (aus Äther + Ligroin). F: 43° (KOHLER, *Am.* **46**, 483).

γ-Brom-β-phenyl-γ-[4-brom-benzoyl]-propan-α.α-dicarbonsäuredimethylester, [β-Brom-α-phenyl-β-(4-brom-benzoyl)-äthyl]-malonsäuredimethylester $C_{20}H_{18}O_5Br_2 = C_6H_4Br \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form bei der Bromierung von β-Phenyl-γ-[4-brom-benzoyl]-propan-α.α-dicarbonsäuredimethylester in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Schwefelkohlenstoff (KOHLER, HILL, BIGELOW, *Am. Soc.* **39**, 2408). — Nadeln oder Prismen (aus Methanol). F: 113°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Liefert bei der Einw. von Magnesiummethylat-Lösung oder von Kaliumacetat in kaltem Methanol den niedrigerschmelzenden, bei der Einw. von Kaliumacetat in siedendem Methanol den höherschmelzenden 2-Phenyl-3-[4-brom-benzoyl]-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylester.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. o. — Tafeln (aus Methanol). F: 98° (KOHLER, HILL, BIGELOW, *Am. Soc.* **39**, 2408). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Liefert bei der Einw. von Magnesiummethylat-Lösung oder von Kaliumacetat in kaltem oder in siedendem Methanol den höherschmelzenden 2-Phenyl-3-[4-brom-benzoyl]-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylester.

α.γ-Dibrom-β-phenyl-γ-benzoyl-propan-α.α-dicarbonsäuredimethylester, [β-Brom-α-phenyl-β-benzoyl-äthyl]-brommalonsäuredimethylester $C_{20}H_{18}O_5Br_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(C_6H_5) \cdot CBr(CO_2 \cdot CH_3)_2$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form durch Einw. von Brom auf γ-Brom-β-phenyl-γ-benzoyl-propan-α.α-dicarbonsäuredimethylester in Tetrachlorkohlenstoff bei Siedetemperatur oder im Sonnenlicht (KOHLER, *Am.* **46**, 484). — Nadeln (aus Alkohol). F: 132°. In Alkohol schwerer löslich als die niedrigerschmelzende Form.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. o. — Tafeln (aus Alkohol). F: 94° (KOHLER, *Am.* **46**, 484).

α.γ-Dibrom-β-phenyl-γ-benzoyl-propan-α.α-dicarbonsäuredimethylester[1]) liefert mit Kaliumjodid bei Gegenwart von Quecksilber in Aceton den höherschmelzenden 2-Phenyl-3-benzoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylester (KOHLER, CONANT, *Am. Soc.* **39**, 1413).

β-[3-Nitro-phenyl]-γ-benzoyl-propan-α.α-dicarbonsäuredimethylester, [α-(3-Nitro-phenyl)-β-benzoyl-äthyl]-malonsäuredimethylester $C_{20}H_{19}O_7N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus ω-[3-Nitro-benzal]-acetophenon und Malonsäuredimethylester in Gegenwart von Natriummethylat in siedendem Methanol (KOHLER, HILL, BIGELOW, *Am. Soc.* **39**, 2415). — Krystallisiert aus Methanol in kurzen Nadeln mit $^1/_2$ $CH_3 \cdot OH$ vom Schmelzpunkt 92° oder in feinen methanolfreien Nadeln vom Schmelzpunkt 102°. — Gibt mit Brom in Chloroform zwei stereoisomere γ-Brom-β-[3-nitro-phenyl]-γ-benzoyl-propan-α.α-dicarbonsäuredimethylester.

β-[3-Nitro-phenyl]-γ-benzoyl-propan-α.α-dicarbonsäurediäthylester, [α-(3-Nitro-phenyl)-β-benzoyl-äthyl]-malonsäurediäthylester $C_{22}H_{23}O_7N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* analog dem Dimethylester. — Nadeln. F: 100—100,5° (KOHLER, HILL, BIGELOW, *Am. Soc.* **39**, 2415). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther. — Gibt mit Brom in Chloroform zwei stereoisomere γ-Brom-β-[3-nitro-phenyl]-γ-benzoyl-propan-α.α-dicarbonsäurediäthylester.

γ-Brom-β-[3-nitro-phenyl]-γ-benzoyl-propan-α.α-dicarbonsäuredimethylester, [β-Brom-α-(3-nitro-phenyl)-β-benzoyl-äthyl]-malonsäuredimethylester $C_{20}H_{18}O_7NBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form durch Bromieren von β-[3-Nitro-phenyl]-γ-benzoyl-propan-α.α-dicarbonsäuredimethylester in Chloro-

---

[1]) Aus dem Original geht nicht hervor, ob die Reaktion mit einem der beiden Stereoisomeren oder mit einem Gemisch beider ausgeführt wurde.

form-Lösung (KOHLER, HILL, BIGELOW, *Am. Soc.* **39**, 2415). — Nadeln (aus Methanol). F: 149,5°. Ziemlich schwer löslich in heißem Methanol. — Gibt bei der Einw. von Magnesiummethylat oder Kaliumacetat in Methanol den niedrigerschmelzenden 2-[3-Nitro-phenyl]-3-benzoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylester.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. o. — Nadeln (aus Methanol). F: 129,3° (KOHLER, HILL, BIGELOW, *Am. Soc.* **39**, 2415). Ziemlich schwer löslich in heißem Methanol. — Liefert bei der Einw. von Magnesiummethylat oder Kaliumacetat in Methanol die beiden stereoisomeren 2-[3-Nitro-phenyl]-3-benzoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylester.

γ-Brom-β-[3-nitro-phenyl]-γ-benzoyl-propan-α.α-dicarbonsäurediäthylester, [β-Brom-α-(3-nitro-phenyl)-β-benzoyl-äthyl]-malonsäurediäthylester $C_{22}H_{22}O_7NBr = C_6H_5\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form durch Bromieren von β-[3-Nitro-phenyl]-γ-benzoyl-propan-α.α-dicarbonsäurediäthylester (KOHLER, HILL, BIGELOW, *Am. Soc.* **39**, 2415). — Nadeln (aus Alkohol). F: 101°.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. o. — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 98,5° (KOHLER, HILL, BIGELOW, *Am. Soc.* **39**, 2415).

3. ***γ-Oxo-γ-phenyl-β-benzyl-propan-α.α-dicarbonsäure, γ-Phenyl-β-benzoyl-propan-α.α-dicarbonsäure, β-Benzyl-β-benzoyl-isobernsteinsäure, [β-Phenyl-α-benzoyl-äthyl]-malonsäure*** $C_{18}H_{16}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH(CO_2H)_2$.

γ-Brom-γ-phenyl-β-[4-brom-benzoyl]-propan-α.α-dicarbonsäure, [β-Brom-β-phenyl-α-(4-brom-benzoyl)-äthyl]-malonsäure $C_{18}H_{14}O_5Br_2 = C_6H_4Br\cdot CO\cdot CH(CHBr\cdot C_6H_5)\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Beim Einleiten von Bromwasserstoff in eine Lösung von 2-Phenyl-3-[4-brom-benzoyl]-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1) in Eisessig (KOHLER, HILL, BIGELOW, *Am. Soc.* **39**, 2413). — Nadeln (aus Eisessig), ätherhaltige Tafeln (aus Äther). — Zersetzt sich oberhalb 100° und liefert dabei 5-Oxo-2-phenyl-3-[4-brom-benzoyl]-tetrahydrofuran und γ-Phenyl-β-[4-brom-benzoyl]-β-propylen-α-carbonsäure. Liefert beim Schütteln einer äther. Lösung mit einer wäßr. Suspension von Magnesiumacetat 5-Oxo-2-phenyl-3-[4-brom-benzoyl]-tetrahydrofuran-carbonsäure-(4), beim Behandeln mit Methanol den Methylester dieser Säure; beim Behandeln mit methylalkoholischer Bromwasserstoffsäure entstehen außerdem geringe Mengen des höherschmelzenden 2-Phenyl-3-[4-brom-benzoyl]-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylesters (K., H., B., *Am. Soc.* **39**, 2407).

4. **δ-Oxo-γ-methyl-β.δ-diphenyl-butan-α.α-dicarbonsäure, β-Phenyl-γ-benzoyl-butan-α.α-dicarbonsäure, [α-Phenyl-β-benzoyl-propyl]-malonsäure** $C_{19}H_{18}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2H)_2$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Durch Verseifung des höherschmelzenden Dimethylesters (s. u.) mit methylalkoholischer Kalilauge (KOHLER, DAVIS, *Am. Soc.* **41**, 996). — Läßt sich nicht umkrystallisieren. Schmilzt bei ca. 160°. — Gibt beim Erhitzen auf 200° die höherschmelzende β-Phenyl-γ-benzoyl-n-valeriansäure.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Durch Verseifung des niedrigerschmelzenden Dimethylesters (s. u.) mit methylalkoholischer Kalilauge (KOHLER, DAVIS, *Am. Soc.* **41**, 996). — Nadeln mit 1 H_2O (aus feuchtem Äther). F: 67° (Zers.). — Gibt beim Erhitzen auf 200° die niedrigerschmelzende β-Phenyl-γ-benzoyl-n-valeriansäure.

Dimethylester $C_{21}H_{22}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben geringeren Mengen der niedrigerschmelzenden Form aus α-Benzal-propiophenon und Malonsäuredimethylester in Natriummethylat-Lösung auf dem Wasserbade (KOHLER, DAVIS, *Am. Soc.* **41**, 995). Entsteht als einziges Produkt bei der Reduktion von 2-Methyl-3-phenyl-2-benzoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylester (F: 101°) mit Zink und konz. Essigsäure (K., D., *Am. Soc.* **41**, 998). — Nadeln. F: 91—93°; leicht löslich in heißem Methanol (K., D.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: CARR, BURT, *Am. Soc.* **40**, 1598. — Gibt bei der Verseifung mit methylalkoholischer Kalilauge die höherschmelzende β-Phenyl-γ-benzoyl-butan-α.α-dicarbonsäure (K., D.). Liefert bei der Bromierung γ-Brom-β-phenyl-γ-benzoyl-butan-α.α-dicarbonsäuredimethylester und ölige Produkte, die bei der Einw. von Kaliumacetat oder Magnesiummethylat in siedendem Methanol in β-Phenyl-γ-benzoyl-α(oder β)-butylen-α.α-dicarbonsäuredimethylester (F: 129° bis 131°) übergehen (K., D.).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. o. — Tafeln. F: 89—90°; leicht löslich in Methanol (KOHLER, DAVIS, *Am. Soc.* **41**, 995). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol:

CARR, BURT, *Am. Soc.* **40**, 1598. — Gibt bei der Verseifung mit methylalkoholischer Kalilauge die niedrigerschmelzende β-Phenyl-γ-benzoyl-butan-α.α-dicarbonsäure (K., D.). Verhält sich bei der Bromierung wie die höherschmelzende Form.

γ-Brom-β-phenyl-γ-benzoyl-butan-α.α-dicarbonsäuredimethylester, [β-Brom-α-phenyl-β-benzoyl-propyl]-malonsäuredimethylester $C_{21}H_{21}O_5Br = C_6H_5 \cdot CO \cdot CBr(CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Neben öligen Produkten bei der Bromierung der beiden β-Phenyl-γ-benzoyl-butan-α.α-dicarbonsäuredimethylester (KOHLER, DAVIS, *Am. Soc.* **41**, 997). — Nadeln (aus Methanol). F: 114—115°. — Gibt beim Erhitzen auf ca. 130° unter vermindertem Druck 5-Oxo-2-methyl-3-phenyl-2-benzoyl-tetrahydrofuran-carbonsäure-(4)-methylester. Liefert beim Behandeln mit Kaliumacetat in Methanol bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Kochen mit Magnesiummethylat-Lösung 2-Methyl-3-phenyl-2-benzoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylester (F: 101°).

i) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_5$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{15}H_8O_5$.

1. ***9-Oxo-fluoren-dicarbonsäure-(1.7), Fluorenon-dicarbonsäure-(1.7)*** $C_{15}H_8O_5$, s. nebenstehende Formel *(S. 887)*. Liefert bei aufeinanderfolgender Oxydation mit Permanganat und rauchender Salpetersäure Benzol-tricarbonsäure-(1.2.3) und Benzol-tricarbonsäure-(1.2.4) (BUCHER, *Am. Soc.* **32**, 379). Bei der Kalischmelze entsteht Diphenyl-tricarbonsäure-(2.4.3') (BU., *Am. Soc.* **32**, 380; vgl. BAMBERGER, HOOKER, *A.* **229**, 159).

[Formel: HO_2C, CO, CO_2H]

2. ***Pyrensäure*** $C_{15}H_8O_5$, s. nebenstehende Formel *(S. 888)*. Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und rotem Phosphor das Anhydrid der 1.8-Trimethylen-naphthalin-dicarbonsäure-(4.5) (LANGSTEIN, *M.* **31**, 864). Beim Kochen mit Methanol und etwas konz. Schwefelsäure erhält man zwei isomere Monomethylester (s. u.) (L., *M.* **31**, 862).

[Formel: CH, HC, CO, HO_2C, CO_2H]

Schwerer löslicher Monomethylester, α-Methylester $C_{16}H_{10}O_5 = HO_2C \cdot C_{13}H_6O \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Pyrensäureanhydrid (Syst. No. 2499) mit absol. Methanol (LANGSTEIN, *M.* **31**, 862). Neben dem leichter löslichen Monomethylester beim Kochen von Pyrensäure mit Methanol und etwas konz. Schwefelsäure (L.). — Goldgelbe Nadeln (aus Methanol). Wird bei 200° braun, zersetzt sich bei 275°. Löslichkeit in Alkohol bei Zimmertemperatur: 0,5%. Die alkoh. Lösung ist goldgelb.

Leichter löslicher Monomethylester, β-Methylester $C_{16}H_{10}O_5 = HO_2C \cdot C_{13}H_6O \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Neben dem schwerer löslichen Monomethylester beim Kochen von Pyrensäure mit Methanol und etwas konz. Schwefelsäure (LANGSTEIN, *M.* **31**, 863). — Gelbgrüne Nadeln (aus Methanol). Zersetzt sich beim Erhitzen rascher als das Isomere. Löslichkeit in Alkohol bei Zimmertemperatur: 1,06%. Die alkoh. Lösung ist braungrün.

2. α'-Oxo-α-[fluorenyl-(9)]-bernsteinsäure, Fluorenyl-(9)-oxalessigsäure, β.β-Diphenylen-α-oxal-propionsäure $C_{17}H_{12}O_5$ =

C_6H_4, C_6H_4 >CH · CH(CO_2H) · CO · CO_2H.

Diäthylester $C_{21}H_{20}O_5 = C_{13}H_9 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Die Kaliumverbindung entsteht aus Oxalsäurediäthylester und β.β-Diphenylen-propionsäureäthylester in Gegenwart von Kaliumäthylat in Alkohol + Äther; man zerlegt die Kaliumverbindung durch Ansäuern (WISLICENUS, EBLE, *B.* **50**, 261). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 86—88°. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in eine unbeständige Enolform über, die in Alkohol mit Eisenchlorid eine kirschrote Färbung gibt; auch das durch Ansäuern der Kaliumverbindung erhaltene Produkt zeigt anfangs die Eisenchlorid-Reaktion. — $KC_{21}H_{19}O_5$. Nadeln (aus Essigester). Leicht löslich in Wasser mit alkal. Reaktion. Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine unbeständige braunrote Färbung.

3. Oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{14}O_5$.

1. ***α.γ.ε-Trioxo-α.ε-diphenyl-pentan-β-carbonsäure***, *α.γ-**Dibenzoyl-acetessigsäure*** $C_{18}H_{14}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen.

Verbindung $C_{22}H_{28}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH[C(NH \cdot CH_3)_2 \cdot OH] \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(NH \cdot CH_3){:}CH \cdot CO \cdot C[C(NH \cdot CH_3)_2 \cdot OH]{:}C(NH \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus

4.6-Dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-dihydropyran (Syst. No. 2499) oder aus 4.6-Dioxy-2-phenyl-5-benzoyl-pyridin (Syst. No. 3240) beim Erhitzen mit 33%iger alkoh. Methylamin-Lösung im Rohr auf 135—150° (SCHÖTTLE, *B.* **47**, 690; Ж. **47**, 673). — Krystalle (aus Ligroin). F: 116—118°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Benzol, leicht in warmem Äther, schwer in Ligroin und in heißem Wasser. Sehr leicht löslich in Salzsäure. — Liefert mit überschüssigem Hydroxylamin in Alkohol die Verbindung $\begin{array}{l}HC—CO—CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot C\cdot N(OH)\cdot CO\end{array}$ (Syst. No. 3237); reagiert analog mit Phenylhydrazin. — Gibt mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung.

Verbindung $C_{26}H_{36}O_2N_4 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH[C(NH\cdot C_2H_5)_2\cdot OH]\cdot C(:N\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH\cdot C_2H_5):CH\cdot CO\cdot C[C(NH\cdot C_2H_5)_2\cdot OH]:C(NH\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung bei Anwendung von Äthylamin (SCHÖTTLE, *B.* **47**, 691; Ж. **47**, 676). — Krystalle (aus Ligroin). F: 92—94°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Ligroin und Wasser. Sehr leicht löslich in Salzsäure. — Gibt mit Eisenchlorid eine dunkle Färbung.

2. ***γ-Phenyl-β-benzoyl-β-propylen-α.α-dicarbonsäure, [β-Phenyl-α-benzoyl-vinyl]-malonsäure*** $C_{18}H_{14}O_5 = C_6H_5\cdot CH:C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(CO_2H)_2$.

Dimethylester $C_{20}H_{18}O_5 = C_6H_5\cdot CH:C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Aus den beiden stereoisomeren 2-Phenyl-3-benzoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylestern (S. 429) bei 6—8-stündigem Kochen mit Magnesiummethylat-Lösung (KOHLER, CONANT, *Am. Soc.* **39**, 1415). Beim Sättigen einer methylalkoholischen Lösung der niedrigerschmelzenden Form (s. u.) mit Chlorwasserstoff (K., Co., *Am. Soc.* **39**, 1416). Durch Einw. von methylalkoholischer Salzsäure auf γ-Oxy-γ-phenyl-β-benzoyl-propan-α.α-dicarbonsäure (K., Co., *Am. Soc.* **39**, 1416). — Tafeln (aus Aceton). F: 147°; in allen Lösungsmitteln schwerer löslich als die niedrigerschmelzende Form (K., Co.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: CARR, BURT, *Am. Soc.* **40**, 1592. — Geht in benzolischer Lösung im Sonnenlicht teilweise in die niedrigerschmelzende Form über (K., Co.). Gibt mit Natrium oder Natriummethylat eine citronengelbe, in Äther fast unlösliche Natriumverbindung, die bei Einw. von Säuren den Ester zurückliefert (K., Co.). Verhält sich gegen Permanganat und gegen Natronlauge wie die niedrigerschmelzende Form.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus den beiden stereoisomeren 2-Phenyl-3-benzoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylestern (S. 429) bei kürzerer als 6-stündiger Einw. von Magnesiummethylat in siedendem Methanol (KOHLER, CONANT, *Am. Soc.* **39**, 1415). Aus der höherschmelzenden Form beim Belichten einer benzolischen Lösung (K., Co., *Am. Soc.* **39**, 1416). — Tafeln (aus Methanol). F: 119° (K., Co.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: CARR, BURT, *Am. Soc.* **40**, 1592. — Geht beim Sättigen einer methylalkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff in die höherschmelzende Form über (K., Co.). Gibt mit Permanganat in wasserfreiem Aceton eine bei ca. 220° (Zers.) schmelzende Substanz, in wäßr. Aceton 2 Mol Benzoesäure (K., Co.). Gibt mit Natrium oder Natriummethylat eine kanariengelbe Natriumverbindung (K., Co.). Liefert beim Kochen mit 20%iger Natronlauge γ-Oxy-γ-phenyl-β-benzoyl-propan-α.α-dicarbonsäure (K., Co.). — Gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung (K., Co.).

γ-Phenyl-β-[4-brom-benzoyl]-β-propylen-α.α-dicarbonsäuredimethylester, [β-Phenyl-α-(4-brom-benzoyl)-vinyl]-malonsäuredimethylester $C_{20}H_{17}O_5Br = C_6H_5\cdot CH:C(CO\cdot C_6H_4Br)\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem höherschmelzenden 2-Phenyl-3-[4-brom-benzoyl]-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylester bei kurzer Einw. von Magnesiummethylat in siedendem Methanol (KOHLER, HILL, BIGELOW, *Am. Soc.* **39**, 2414). — Nadeln. F: 104°. — Geht bei längerer Einw. von methylalkoholischer Salzsäure in ein in Prismen krystallisierendes Stereoisomeres vom Schmelzpunkt 92—93° über.

γ-[3-Nitro-phenyl]-β-benzoyl-β-propylen-α.α-dicarbonsäuredimethylester, [β-(3-Nitro-phenyl)-α-benzoyl-vinyl]-malonsäuredimethylester $C_{20}H_{17}O_7N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem niedrigerschmelzenden 2-[3-Nitro-phenyl]-3-benzoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylester (S. 431) bei 8-stündigem Kochen mit Magnesiummethylat-Lösung (KOHLER, HILL, BIGELOW, *Am. Soc.* **39**, 2418). — Prismen (aus Methanol). F: 139,5°. — Gibt mit $KMnO_4$ in wasserfreiem Aceton eine bei 197° schmelzende Substanz.

3. ***α-Benzoyl-α-[2-carboxy-benzoyl]-aceton*** $C_{18}H_{14}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

α-Benzoyl-α-[2-cyan-benzoyl]-aceton $C_{18}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus 2-Cyan-benzoylchlorid und Natrium-benzoylaceton in Äther oder Benzol

(SCHEIBER, HAUN, *B.* **47**, 3334). — Nadeln. F: 145°. Löslich in Natronlauge. Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung.

4. ***2-Phenyl-3-benzoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)*** $C_{18}H_{14}O_5$ =

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot HC \\ C_6H_5\cdot CO\cdot HC \end{array}\!\!>\!C(CO_2H)_2$$

Zur Konstitution vgl. KOHLER, CONANT, *Am. Soc.* **39**, 1414. — *B.* Durch Einw. von überschüssiger wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf den Monomethylester (K., C.) oder auf die beiden Dimethylester (K., C.; vgl. K., *Am.* **46**, 487). — Tafeln (aus Äther) oder Pyramiden mit $2H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 170° (Zers.); die wasserhaltige Säure schmilzt bei ca. 100°, wird wieder fest und schmilzt erneut bei 170° (Zers.) (K., *Am.* **46**, 488). Verhält sich bei der Titration gegen Methylorange wie eine einbasische, gegen Phenolphthalein wie eine zweibasische Säure (K., C.). — Liefert beim Erhitzen auf 170—185° β-Benzal-β-benzoyl-propionsäure, α-Phenacyl-zimtsäure (?) (F: 180°), 2-Phenyl-3-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) (F: 150°), zwei stereoisomere 5-Oxo-2-phenyl-4-benzal-4.5-dihydro-furane und γ-Phenyl-β-benzoyl-butyrolacton (F: 93°) (K., C., *Am. Soc.* **39**, 1418; vgl. K., *Am.* **46**, 489). Behandelt man 2-Phenyl-3-benzoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1) mit Bromwasserstoffsäure in Eisessig und bewahrt das Reaktionsprodukt wochenlang in Eisessig bei 0° auf, so erhält man β-Benzal-β-benzoyl-propionsäure und 5-Oxo-2-phenyl-4-benzal-4.5-dihydro-furan (F: 150°) (K., C., *Am. Soc.* **39**, 1417). Beim Verestern mit methylalkoholischer Salzsäure oder beim Behandeln des Silbersalzes mit Methyljodid entsteht der niedrigerschmelzende Dimethylester (K., C., *Am. Soc.* **39**, 1414). — $KC_{18}H_{13}O_5$. Nadeln (K., *Am.* **46**, 486). — $K_2C_{18}H_{12}O_5 + 2H_2O$. Tafeln. Wird bei 120° wasserfrei (K.).

Als stereoisomere 2-Phenyl-3-benzoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1) ist nach KOHLER (Priv.-Mitt.) die früher (K., *Am.* **46**, 488) als

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\!:\!CH\cdot C(OH)\cdot C_6H_5 \\ HO_2C\cdot HC\cdot CO\cdot O \end{array}$$

formulierte Verbindung anzusehen, die bei der Verseifung des höherschmelzenden 2-Phenyl-3-benzoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylesters mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge neben überwiegenden Mengen der oben beschriebenen Säure erhalten wurde. — Nadeln. F: ca. 170° (Zers.) bei raschem Erhitzen. Sehr leicht löslich in Äther. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt β-Benzal-β-benzoyl-propionsäure und γ-Phenyl-β-benzoyl-butyrolacton (F: 124°) (K., Priv.-Mitt.; vgl. *Am.* **46**, 498).

Monomethylester $C_{19}H_{16}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_3H_2(C_6H_5)(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus den beiden stereoisomeren Dimethylestern durch Einw. von Natriummethylat in Äther (KOHLER, CONANT, *Am. Soc.* **39**, 1413). — Nadeln (aus verd. Methanol), Prismen (aus Chloroform). F: 155°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Chloroform und Benzol, sehr wenig löslich in Ligroin. — Gibt beim Verestern mit methylalkoholischer Salzsäure und beim Behandeln des Silbersalzes mit Methyljodid den niedrigerschmelzenden Dimethylester.

Dimethylester $C_{20}H_{18}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_3H_2(C_6H_5)(CO_2\cdot CH_3)_2$.

a) Höherschmelzende Form. Zur Konstitution vgl. KOHLER, CONANT, *Am. Soc.* **39**, 1412. — *B.* Aus dem höherschmelzenden γ-Brom-β-phenyl-γ-benzoyl-propan-α.α-dicarbonsäuredimethylester (S. 424) durch Kochen mit wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge (K., *Am.* **46**, 485) oder mit Magnesiummethylat-Lösung (K., Co.). Aus α.γ-Dibrom-β-phenyl-γ-benzoyl-propan-α.α-dicarbonsäuredimethylester durch Einw. von Kaliumjodid bei Gegenwart von Quecksilber in Aceton (K., Co., *Am. Soc.* **39**, 1413). — Tafeln oder Prismen (aus Methanol), Nadeln oder Tafeln (aus Äther). F: 94° (K.), 92° (K., Co.). Ultraviolettes Absorptionspektrum in Alkohol: CARR, BURT, *Am. Soc.* **40**, 1592. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin (K.). — Geht unter dem Einfluß von Säuren oder Alkalien leicht in die niedrigerschmelzende Form über (K., Co., *Am. Soc.* **39**, 1412). Liefert mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff in der Wärme oder im Sonnenlicht eine Verbindung $C_{20}H_{17}O_5Br$ (Prismen oder Tafeln aus Alkohol; F: 141°) (K., *Am.* **46**, 486). Gibt bei der Verseifung mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge 2-Phenyl-3-benzoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1) und geringe Mengen einer stereoisomeren 2-Phenyl-3-benzoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1) (?) (K., *Am.* **46**, 486; Priv.-Mitt.; K., Co.). Verhält sich bei anderen Umsetzungen wie der niedrigerschmelzende Dimethylester.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus dem niedrigerschmelzenden γ-Brom-β-phenyl-γ-benzoyl-propan-α.α-dicarbonsäuredimethylester durch Einw. von Magnesiummethylat in siedendem Methanol (KOHLER, CONANT, *Am. Soc.* **39**, 1412). Aus den beiden γ-Brom-β-phenyl-γ-benzoyl-propan-α.α-dicarbonsäuredimethylestern durch Einw. von Kaliumacetat in siedendem Methanol (K., Co., *Am. Soc.* **39**, 1414). Durch Einw. von Säuren oder Alkalien auf das höherschmelzende Isomere (K., Co., *Am. Soc.* **39**, 1412). Aus der freien

Säure und aus dem Monomethylester durch Verestern mit methylalkoholischer Salzsäure und durch Behandeln der Silbersalze mit Methyljodid (K., Co., *Am. Soc.* **39**, 1414). — Tafeln (aus Äther). F: 72° (K., Co.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: CARR, BURT, *Am. Soc.* **40**, 1592. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in verd. Methanol β-Phenyl-γ-benzoyl-propan-α.α-dicarbonsäuredimethylester (K., Co., *Am. Soc.* **39**, 1419). Wird durch wäßrig-alkoholische Kalilauge zunächst zum Monomethylester, dann zur freien Säure verseift (K., Co., *Am. Soc.* **39**, 1414). Gibt bei der Einw. von Magnesiummethylat in Methanol bei 6—8-stündigem Kochen den höherschmelzenden, bei kürzerer Einw. den niedrigerschmelzenden γ-Phenyl-β-benzoyl-β-propylen-α.α-dicarbonsäuredimethylester (S. 428) (K., Co., *Am. Soc.* **39**, 1415).

2-Phenyl-3-[4-brom-benzoyl]-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1) $C_{18}H_{13}O_5Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot C_3H_2(C_6H_5)(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifung des Monomethylesters oder des Monoäthylesters (KOHLER, HILL, BIGELOW, *Am. Soc.* **39**, 2410). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser), Nadeln mit $1C_2H_5\cdot OH$ (aus gewöhnlichem Äther). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr wenig in heißem Wasser. — Zersetzt sich bei 160—180° unter Bildung von γ-Phenyl-β-[4-brom-benzoyl]-butyrolacton und γ-Phenyl-β-[4-brom-benzoyl]-vinylessigsäure. Gibt mit Bromwasserstoff in Eisessig γ-Brom-γ-phenyl-β-[4-brom-benzoyl]-propan-α.α-dicarbonsäure (S. 426) und geringe Mengen α-Brom-α-phenyl-γ-[4-brom-benzoyl]-propan-β.β-dicarbonsäure (S. 423).

Monomethylester $C_{19}H_{15}O_5Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot C_3H_2(C_6H_5)(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Verseifung der beiden Dimethylester mit Natriummethylat-Lösung und feuchtem Äther (KOHLER, HILL, BIGELOW, *Am. Soc.* **39**, 2409). — Tafeln (aus Methanol). F: 175—176°. — Liefert beim Verestern mit methylalkoholischer Salzsäure oder beim Behandeln des Silbersalzes mit Methyljodid den höherschmelzenden Dimethylester.

Dimethylester $C_{20}H_{17}O_5Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot C_3H_2(C_6H_5)(CO_2\cdot CH_3)_2$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Aus dem niedrigerschmelzenden γ-Brom-β-phenyl-γ-[4-brom-benzoyl]-propan-α.α-dicarbonsäuredimethylester durch Einw. von Magnesiummethylat-Lösung oder durch Einw. von Kaliumacetat in kaltem oder in siedendem Methanol (KOHLER, HILL, BIGELOW, *Am. Soc.* **39**, 2409). Aus dem höherschmelzenden γ-Brom-β-phenyl-γ-[4-brom-benzoyl]-propan-α.α-dicarbonsäuredimethylester durch Einw. von Kaliumacetat in siedendem Methanol (K., H., B.). Aus der niedrigerschmelzenden Form (s. u.) durch Einw. geringer Mengen Säuren in siedendem Methanol (K., H., B.). Aus dem Monomethylester durch Veresterung, s. o. — Tafeln (aus Methanol). F: 113°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure β-Phenyl-γ-[4-brom-benzoyl]-propan-α.α-dicarbonsäuredimethylester. Geht bei kurzer Einw. von Magnesiummethylat-Lösung in γ-Phenyl-β-[4-brom-benzoyl]-β-propylen-α.α-dicarbonsäuredimethylester (F: 104°) über.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus dem höherschmelzenden γ-Brom-β-phenyl-γ-[4-brom-benzoyl]-propan-α.α-dicarbonsäuredimethylester durch Einw. von Magnesiummethylat-Lösung oder von Kaliumacetat in kaltem Methanol (KOHLER, HILL, BIGELOW, *Am. Soc.* **39**, 2409). — Tafeln (aus Methanol). F: 104°. — Geht bei der Einw. geringer Mengen Säuren in siedendem Methanol in die höherschmelzende Form über.

Monoäthylester $C_{20}H_{17}O_5Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot C_3H_2(C_6H_5)(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Brom-ω-benzal-acetophenon durch Umsetzung mit Malonester bei Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol, Bromierung, Behandlung des Bromierungsproduktes mit Kaliumacetat in siedendem Methanol und nachfolgende partielle Verseifung mit Natriumäthylat und feuchtem Äther (KOHLER, HILL, BIGELOW, *Am. Soc.* **39**, 2410). — Tafeln (aus Alkohol). F: 143° bis 144°.

2-[3-Nitro-phenyl]-3-benzoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1) $C_{18}H_{13}O_7N = C_6H_5\cdot CO\cdot C_3H_2(C_6H_4\cdot NO_2)(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifung der Ester mit alkoh. Kalilauge (KOHLER, HILL, BIGELOW, *Am. Soc.* **39**, 2417). — Tafeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). Wird bei 45° wasserfrei. — Zersetzt sich von 135° an unter Bildung von β-[3-Nitro-benzal]-β-benzoyl-propionsäure und 5-Oxo-2-phenyl-4-[3-nitro-benzal]-4.5-dihydro-furan. Liefert beim Verestern mit methylalkoholischer Salzsäure den niedrigerschmelzenden Dimethylester. — $Ag_2C_{18}H_{11}O_7N$.

Monomethylester $C_{19}H_{15}O_7N = C_6H_5\cdot CO\cdot C_3H_2(C_6H_4\cdot NO_2)(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus den beiden Formen des Dimethylesters durch kurze Einw. von Natriummethylat und feuchtem Äther (KOHLER, HILL, BIGELOW, *Am. Soc.* **39**, 2416). — Prismen (aus Methanol). F: 154,5°. — Liefert beim Verestern mit methylalkoholischer Salzsäure oder beim Behandeln des Silbersalzes mit Methyljodid den niedrigerschmelzenden Dimethylester.

Dimethylester $C_{20}H_{17}O_7N = C_6H_5\cdot CO\cdot C_3H_2(C_6H_4\cdot NO_2)(CO_2\cdot CH_3)_2$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form durch Einw. von Magnesiummethylat oder Kaliumacetat in Methanol auf den niedrigerschmelzenden γ-Brom-β-[3-nitro-phenyl]-γ-benzoyl-propan-α.α-dicarbonsäuredimethylester (S. 426) (KOHLER, HILL, BIGELOW, *Am. Soc.* **39**, 2416). — Nadeln (aus Methanol). F: 111,5°. In Methanol leichter löslich als die niedrigerschmelzende Form. — Geht bei Einw. von methylalkoholischer Salzsäure in die niedrigerschmelzende Form über.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Durch Einw. von Magnesiummethylat oder Kaliumacetat in Methanol auf den höherschmelzenden γ-Brom-β-[3-nitro-phenyl]-γ-benzoyl-propan-α.α-dicarbonsäuredimethylester (S. 425) (KOHLER, HILL, BIGELOW, *Am. Soc.* **39**, 2416). Aus der höherschmelzenden Form durch Einw. von methylalkoholischer Salzsäure (K., H., B.). Aus der freien Säure oder dem Monomethylester durch Verestern mit methylalkoholischer Salzsäure oder aus dem Monomethylester durch Behandeln des Silbersalzes mit Methyljodid (K., H., B.). Vgl. a. Bildung der höherschmelzenden Form, s. o. — Tafeln (aus Methanol). F: 109,3°. — Liefert bei 8-stündigem Kochen mit Magnesiummethylat-Lösung γ-[3-Nitro-phenyl]-β-benzoyl-β-propylen-α.α-dicarbonsäuredimethylester.

Diäthylester $C_{22}H_{21}O_7N = C_6H_5\cdot CO\cdot C_3H_2(C_6H_4\cdot NO_2)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man spaltet aus γ-Brom-β-[3-nitro-phenyl]-γ-benzoyl-propan-α.α-dicarbonsäurediäthylester Bromwasserstoff ab, verseift das entstandene Isomerengemisch partiell und behandelt den so erhaltenen Monoäthylester mit alkoh. Salzsäure (KOHLER, HILL, BIGELOW, *Am. Soc.* **39**, 2416). — Tafeln (aus Alkohol). F: 67°.

4. Oxo-carbonsäuren $C_{19}H_{16}O_5$.

1. ***β-Phenyl-γ-benzoyl-α(oder β)-butylen-α.α-dicarbonsäure*** $C_{19}H_{16}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot C(C_6H_5){:}C(CO_2H)_2$ oder $C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_3){:}C(C_6H_5)\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifung des Monomethylesters und der beiden Dimethylester (KOHLER, DAVIS, *Am. Soc.* **41**, 1001). — Nadeln mit $^1/_2\,H_2O$ (aus verd. Methanol). F: 180° (Zers.). — Thermische Zersetzung: K., D. Liefert beim Verestern mit methylalkoholischer Salzsäure oder beim Behandeln des Silbersalzes mit Methyljodid den höherschmelzenden Dimethylester.

Monomethylester $C_{20}H_{18}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot C(C_6H_5){:}C(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3$ oder $C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_3){:}C(C_6H_5)\cdot CH(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem niedrigerschmelzenden Dimethylester durch Einw. von Natriummethylat in Äther (KOHLER, DAVIS, *Am. Soc.* **41**, 1000). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: ca. 189° (Zers.).

Dimethylester $C_{21}H_{20}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot C(C_6H_5){:}C(CO_2\cdot CH_3)_2$ oder $C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_3){:}C(C_6H_5)\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Aus der niedrigerschmelzenden Form durch Einw. von Alkalien oder Mineralsäuren, am besten durch Einw. von wenig Natriummethylat in siedendem absol. Äther (KOHLER, DAVIS, *Am. Soc.* **41**, 1000). Durch Verestern der Säure, s. o. — Sechseckige Krystalle (aus Methanol oder Äther). F: 145°.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus den beiden β-Phenyl-γ-benzoyl-butan-α.α-dicarbonsäuredimethylestern (S. 426) beim Bromieren und Behandeln des rohen Bromierungsprodukts mit Magnesiummethylat in siedendem Methanol (KOHLER, DAVIS, *Am. Soc.* **41**, 999). — Nadeln. F: 129—131°. Schwer löslich in Äther und kaltem Methanol, leicht in heißem Chloroform und heißem Alkohol. — Überführung in die höherschmelzende Form s. o. bei dieser.

Beide Formen entfärben Brom und Permanganat nicht, werden durch Zink und Essigsäure nicht reduziert und liefern bei der Verseifung je nach den Bedingungen den Monomethylester oder die freie Säure (K., D.).

2. ***2-Methyl-3-phenyl-2-benzoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)*** $C_{19}H_{16}O_5 = C_6H_5\cdot HC\Big\langle\begin{matrix}C(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5\\ C(CO_2H)_2\end{matrix}$. *B.* Durch Verseifung des Dimethylesters (F: 101°) mit überschüssigem methylalkoholischem Alkali in der Kälte (KOHLER, DAVIS, *Am. Soc.* **41**, 999). — Nadeln mit 2 H_2O (aus feuchtem Benzol). F: 176—178° (Zers.). — Liefert beim Behandeln des Silbersalzes mit Methyljodid den Dimethylester (F: 101°) zurück; beim Sättigen einer methylalkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff in der Kälte erhält man eine Verbindung $C_{22}H_{26}O_7$ (Pyramiden, F: 158,5—159,5°; unlöslich in Sodalösung).

Monomethylester $C_{20}H_{18}O_5 = C_6H_5\cdot HC\Big\langle\begin{matrix}C(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5\\ C(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus dem Dimethylester (F: 101°) durch Behandlung mit Magnesiummethylat oder Natriummethylat in Methanol

bei Gegenwart von wenig Wasser (KOHLER, DAVIS, *Am. Soc.* **41**, 998). — Prismen (aus verd. Methanol). F: 162°; zersetzt sich bei 185—190°. — Liefert beim Verestern mit methylalkoholischer Salzsäure den Dimethylester (F: 101°) zurück.

Dimethylester $C_{21}H_{20}O_5 = C_6H_5\cdot HC\langle^{C(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5}_{C(CO_2\cdot CH_3)_2}$.

a) Höherschmelzende Form. F: 133°; ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: CARR, BURT, *Am. Soc.* **40**, 1598.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus γ-Brom-β-phenyl-γ-benzoyl-butan-α.α-dicarbonsäuredimethylester durch Einw. von Kaliumacetat in Methanol bei gewöhnlicher Temperatur oder von Magnesiummethylat in siedendem Methanol (KOHLER, DAVIS, *Am. Soc.* **41**, 998, 999). — Prismen (aus Methanol). F: 101° (K., D.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: CARR, BURT, *Am. Soc.* **40**, 1598. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig den höherschmelzenden β-Phenyl-γ-benzoyl-butan-α.α-dicarbonsäure-dimethylester (K., D.).

5. **δ-Oxo-β.ζ-diphenyl-ε-hexylen-α.α-dicarbonsäure, β-Phenyl-γ-cinnamoyl-propan-α.α-dicarbonsäure, [α-Phenyl-β-cinnamoyl-äthyl]-malonsäure** $C_{20}H_{18}O_5 = C_6H_5\cdot CH\!:\!CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus Dibenzalaceton und Malonester bei Gegenwart von Piperidin in siedendem absolutem Alkohol; man verseift mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur (BORSCHE, *A.* **375**, 171, 173). — Nadeln mit $1^1/_2$ H_2O (aus 40%igem Alkohol). Sintert bei 104°, F: 147—148° (Zers.). Löslich in Alkohol mit gelber Farbe. — Liefert beim Erhitzen β-Phenyl-γ-cinnamoyl-buttersäure.

Diäthylester $C_{24}H_{26}O_5 = C_6H_5\cdot CH\!:\!CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. o. — Nadeln (aus Alkohol). F: 79° (BORSCHE, *A.* **375**, 172). Unlöslich in Wasser, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Läßt sich durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur zur zugehörigen Säure verseifen; beim Kochen mit verd. Schwefelsäure erhält man β-Phenyl-γ-cinnamoyl-buttersäure. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit goldgelber Farbe.

k) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_5$.

2-[2-Carboxy-benzoyl]-naphthochinon-(1.4) $C_{18}H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel.

[Strukturformel: Naphthochinon-Ring mit CO, CO, C·CO·C₆H₄·CO₂H und CH]

2-[2-Carboxy-benzoyl]-naphthochinon-(1.4)-oxim-(4) bezw. **2-[4-Nitroso-1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure** $C_{18}H_{11}O_5N = HO\cdot N\!:\!C_{10}H_5(:O)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ bezw. $ON\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-[1-Oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure und Natriumnitrit in Wasser bei 45° (GEIGY A. G., D. R. P. 223306; *C.* 1910 II, 349; *Frdl.* 10, 195). — Schwefelgelbe Krystalle. F: 195°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer löslich in Benzol und Chloroform. — Liefert bei der Reduktion 2-[1-Oxy-4-amino-naphthoyl-(2)]-benzoesäure.

l) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_5$.

1. **3-Phenyl-1-cinnamoyl-cyclopenten-(3)-dion-(2.5)-carbonsäure-(1)**

$$C_{21}H_{14}O_5 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\cdot CO\cdot C(CO\cdot CH\!:\!CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H \\ \quad\;\; HC \text{———} CO \end{array}$$

Äthylester $C_{23}H_{18}O_5 = C_6H_5\cdot CH\!:\!CH\cdot CO\cdot C_5HO_2(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$(?). *B.* Bei aufeinanderfolgender Umsetzung von 1 Mol Malonester mit 2 Atomen Natrium und 2 Mol Zimtsäurechlorid in Äther (LAMPE, MILOBĘDZKA, *B.* **46**, 2237). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 188—189°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

2. **δ-Oxo-β.γ.δ-triphenyl-butan-α.α-dicarbonsäure, β.γ-Diphenyl-γ-benzoyl-propan-α.α-dicarbonsäure, β-Phenyl-β-desyl-isobernsteinsäure, [α.β-Diphenyl-β-benzoyl-äthyl]-malonsäure** $C_{24}H_{20}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2H)_2$.

Dimethylester $C_{26}H_{24}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Benzalmalonsäuredimethylester und Desoxybenzoin bei Gegenwart von Natriummethylat

in Methanol (MEERWEIN, *J. pr.* [2] 97, 239). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 182,5° bis 183°. — Liefert beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure und Eisessig β-Phenyl-β-desyl-propionsäure vom Schmelzpunkt 240—241°.

m) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_5$.

1. **β-Phenyl-β-[anthron-(9)-yl-(10)]-isobernsteinsäure** $C_{24}H_{18}O_5$ = $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2H)_2$.

Dimethylester $C_{26}H_{22}O_5$ = $C_{14}H_9O\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Benzalmalonsäuredimethylester und Anthron bei Gegenwart von Piperidin oder Diäthylamin in warmem Methanol (MEERWEIN, *J. pr.* [2] 97, 285). — Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 147°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, schwer in Äther und Ligroin. — Wird beim Erhitzen für sich oder mit Alkalien unter Rückbildung von Anthron gespalten. Gibt bei mehrtägigem Kochen mit Eisessig und 30%iger Schwefelsäure β-Phenyl-β-[anthron-(9)-yl-(10)]-propionsäure.

2. **3.5-Dicinnamal-cyclohexanon-(4)-dicarbonsäure-(1.1)** $C_{26}H_{22}O_5$ = $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2}{C(:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2}>C(CO_2H)_2$.

Dimethylester $C_{28}H_{26}O_5$ = $(C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:)_2C_6H_4O(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Cyclohexanon-(4)-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylester und Zimtaldehyd bei Gegenwart von Natriummethylat in Methanol (MEERWEIN, SCHÜRMANN, *A.* 398, 222). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 186°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

n) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-32}O_5$.

3-Benzoyl-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{22}H_{12}O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2.3-Phthalyl-anthrachinon beim Erwärmen von 2.5-Dibenzoyl-terephthalsäure oder von 4.6-Dibenzoyl-isophthalsäure mit konz. Schwefelsäure (PHILIPPI, *M.* 34, 710). — Schmilzt unscharf bei 283—285° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol und in heißem Aceton, Eisessig und Nitrobenzol, schwer in Äther und Chloroform, unlöslich in Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Benzol. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und ammoniakalischer Kupferlösung 3-Benzyl-anthracen-carbonsäure-(2)(?). Gibt eine dunkelrote Küpe.

[Formel: Anthrachinon-Gerüst mit CO, CO; Substituenten $\cdot CO_2H$ und $\cdot CO\cdot C_6H_5$]

o) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-40}O_5$.

4'-[Anthrachinonyl-(2)]-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{28}H_{16}O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 5-stdg. Erwärmen von 4.4'-Bis-[2-carboxy-benzoyl]-diphenyl mit konz. Schwefelsäure auf 100° (SCHOLL, NEOVIUS, *B.* 44, 1087). — Nicht rein erhalten. Schmilzt nach vorherigem Sintern bei 217—230°. Schwer löslich in verd. Natronlauge, leicht in warmem verdünntem Ammoniak mit hellgelber Farbe. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit rötlichgelber Farbe. Gibt eine dunkelrote Hydrosulfit-Küpe.

[Formel: Anthrachinon-Gerüst (CO, CO) $\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4$ mit CO_2H]

4. Oxo-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_6$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_7H_6O_6$.

1. *Cyclopentandion-(3.4)-dicarbonsäure-(1.2)* $C_7H_6O_6$ = $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH\cdot CO_2H}{CH_2\cdot CH\cdot CO_2H}$ bezw. desmotrope Formen.

Monoäthylester $C_9H_{10}O_6 = OC\langle{}^{CO\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5}_{CH_2\cdot CH\cdot CO_2H}$ oder $OC\langle{}^{CO\cdot CH\cdot CO_2H}_{CH_2\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5}$. *B.* Man kocht Cyclopentandion-(4.5)-tricarbonsäure-(1.2.3)-triäthylester mit verd. Salzsäure bis zur vollständigen Lösung (GAULT, *C. r.* **150**, 1342). — Krystalle (aus Eisessig). F: 137°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Eisessig, unlöslich in Benzol und Petroläther. Verhält sich bei der Titration gegen Helianthin wie eine einbasische, gegen Phenolphthalein wie eine zweibasische Säure. — Gibt mit Eisenchlorid eine violettrote Färbung. Das Bisphenylhydrazon schmilzt bei 190° (Zers.).

2. ***Cyclopentandion-(3.5)-dicarbonsäure-(1.2)*** oder ***Cyclopentandion-(2.4)-dicarbonsäure-(1.3)*** $C_7H_6O_6 = {}^{OC\cdot CH(CO_2H)}_{H_2C\text{———}CO}\rangle CH\cdot CO_2H$ oder ${}^{OC\cdot CH(CO_2H)}_{H_2C\cdot CH(CO_2H)}\rangle CO$ bezw. desmotrope Formen.

Diäthylester $C_{11}H_{14}O_6 = C_5H_4O_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Succinylobernsteinsäurediäthylester mit Malonester und Natrium auf 170° (BRANCH, BRANCH, *Am. Soc.* **40**, 1711). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 163°. Löslich in Äther, Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. — Die alkoh. Lösung wird durch Ferrichlorid orange gefärbt.

3. ***Cyclopentandion-(4.5)-dicarbonsäure-(1.3)*** $C_7H_6O_6 = {}^{OC\cdot CH(CO_2H)}_{OC\cdot CH(CO_2H)}\rangle CH_2$ bezw. desmotrope Formen.

Diäthylester $C_{11}H_{14}O_6 = C_5H_4O_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 893).* F: 118—120° (GAULT, *Bl.* [4] **11**, 384). Verhält sich bei der Titration gegen Phenolphthalein wie eine zweibasische Säure (G., *C. r.* **150**, 1609).

2. Oxo-carbonsäuren $C_8H_8O_6$.

1. ***Cyclohexandion-(2.5)-dicarbonsäure-(1.4), 2.5-Dioxo-hexahydroterephthalsäure*** bezw. ***Cyclohexadien-diol-(2.5)-dicarbonsäure-(1.4), 2.5-Dioxy-dihydroterephthalsäure*** $C_8H_8O_6 = HO_2C\cdot HC\langle{}^{CH_2\cdot CO}_{CO\cdot CH_2}\rangle CH\cdot CO_2H$ bezw. $(HO)_2C_6H_4(CO_2H)_2$, ***Succinylobernsteinsäure.***

Succinylobernsteinsäuredimethylester $C_{10}H_{12}O_6 = C_6H_6O_2(CO_2\cdot CH_3)_2$ *(S. 894). B.* Durch Einw. von Natrium auf Bernsteinsäuredimethylester in Gegenwart von Essigsäuremethylester bei 90—100° (LIEBERMANN, *A.* **404**, 287). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153° (L.). — Gibt mit alkoh. Ammoniak bei 100° im Rohr 2.5-Diimino-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4)-dimethylester; reagiert analog mit Anilin (L., *A.* **404**, 290, 299).

2.5-Diimino-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4)-dimethylester bezw. **2.5-Diamino-cyclohexadien-dicarbonsäure-(1.4)-dimethylester** $C_{10}H_{14}O_4N_2 = (HN:)_2C_6H_6(CO_2\cdot CH_3)_2$ bezw. $(H_2N)_2C_6H_4(CO_2\cdot CH_3)_2$, **Succinylobernsteinsäure-dimethylester-diimid.** *B.* Durch Erhitzen von Succinylobernsteinsäuredimethylester mit alkoh. Ammoniak auf 100° im Rohr (LIEBERMANN, *A.* **404**, 290). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 212°. Sehr wenig löslich in Äther, leicht in Chloroform, heißem Benzol und Alkohol. — Liefert bei längerem Erhitzen auf den Schmelzpunkt an der Luft 2.5-Diamino-terephthalsäuredimethylester.

Succinylobernsteinsäurediäthylester $C_{12}H_{16}O_6 = C_6H_6O_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 894).* Besteht in festem Zustand und in Lösung vollständig aus dem Dienol $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\langle{}^{CH_2\cdot C(OH)}_{C(OH)\cdot CH_2}\rangle C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (HANTZSCH, *B.* **48**, 772; **50**, 1213; MIGLIACCI, *G.* **57**, 917); die von GIBBS, BRILL (*C.* **1915 II**, 392) als Ketoform des Succinylobernsteinsäurediäthylesters angesehene Verbindung ist von MIGLIACCI als 2.5-Dioxy-terephthalsäurediäthylester erkannt worden.

Darst. Man fügt 27 g Natrium zu einem Gemisch von 100 g Bernsteinsäurediäthylester und 4 cm³ absol. Alkohol, leitet die Reaktion nötigenfalls durch kurzes Erwärmen auf 60° ein und erwärmt nach dem Aufhören der ersten heftigen Einw., die gegebenenfalls durch Kühlung gemildert werden muß, 5 Stdn. auf 60°, 2 Stdn. auf 100° und 25 Stdn. auf 110° und zersetzt die Natriumverbindung mit verd. Schwefelsäure; Ausbeute ca. 80% der Theorie (USPENSKI, TURIN, Ж. **51**, 267; *C.* **1923 III**, 754). Darstellung durch Erhitzen von Bernsteinsäurediäthylester mit Natrium und Essigester: LIEBERMANN, *A.* **404**, 287. — F: 128° (BRANCH, BRANCH, *Am. Soc.* **40**, 1709). Absorptionsspektrum der Lösungen in Äther, Alkohol

Methanol und Eisessig sowie in Eisessig bei Gegenwart von Schwefelsäure: HANTZSCH, *B.* **48**, 778.

Wird durch p-Nitroso-dimethylanilin in Gegenwart von konz. Sodalösung in siedendem Alkohol zu 2.5-Dioxy-terephthalsäurediäthylester oxydiert (RUHEMANN, *Soc.* **101**, 1739). Gibt mit Chlor in äther. Suspension bei —15° die Verbindung $C_{12}H_{16}O_6Cl_2$ (s. u.) (HANTZSCH, *B.* **48**, 780). Addiert in alkoh. Suspension oder alkoh. Lösung oder in Eisessig 4 Atome Brom unter Bildung der Verbindung $C_{12}H_{16}O_6Br_4$ (s. u.) (H., *B.* **48**, 777, 780). In Äther oder verd. Alkohol suspendierter Succinylobernsteinsäurediäthylester gibt bei der Einw. von Bromdampf in der Kälte je nach den Bedingungen 3.6-Dibrom-chinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester oder eine labile oder eine stabile Verbindung $C_{12}H_{14}O_6Br_2$ (s. u.) (H., *B.* **48**, 781, 782). Succinylobernsteinsäurediäthylester gibt beim Erhitzen mit Wasser auf 200° quantitativ Cyclohexandion-(1.4) (MEERWEIN, *A.* **398**, 248). Liefert mit alkoh. Ammoniak bei 100° 2.5-Diimino-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester (LIEBERMANN, *A.* **404**, 291; vgl. KAUFFMANN, *B.* **48**, 1268). Gibt beim Erhitzen mit Malonester und Natrium auf 170° Cyclopentandion-(3.5)-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester oder Cyclopentandion-(2.4)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester (S. 434) (BRANCH, BRANCH, *Am. Soc.* **40**, 1710). Gibt mit Dicyandiamid in warmer verdünnter Natronlauge die Verbindung der Formel I(?) (Syst. No. 4171) (DOX, *Am. Soc.* **39**, 1012). Liefert mit Äthylamin in Alkohol bei 100° 2.5-Bis-äthylimino-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester; reagiert analog mit Methylamin in Alkohol und mit

```
HN—CO—CH—CH₂—C═N—C:N·CN             CH₃·C————C—CH₂—C—NH—CH
|               |    |      (?)      ‖        ‖       ‖      ‖  (?)
NC·N:C—N═C—CH₂—CH—CO—NH              HC—NH—C—CH₂—C————C·CH₃
          I.                                    II.
```

Anilin und anderen aromatischen Aminen in Alkohol + Eisessig; nimmt man die Umsetzung mit Arylaminen in Alkohol + Eisessig unter Luftzutritt vor, so erhält man die entsprechenden 2.5-Bis-arylamino-terephthalsäurediäthylester (L., *A.* **404**, 295, 299, 300). Die Natriumverbindung des Succinylobernsteinsäurediäthylesters gibt mit Aminoaceton in siedender Natronlauge die Verbindung der Formel II(?) (Syst. No. 3484) in geringer Menge (PILOTY, *B.* **43**, 493).

Salze: HANTZSCH, *B.* **48**, 792. $Li_2C_{12}H_{14}O_6$. Ziegelrot. — $Li_2C_{12}H_{14}O_6 + 2H_2O$. Gelb. Wird bei 100° wasserfrei. — $Li_2C_{12}H_{14}O_6 + 2C_2H_6O$. Karmoisinrot. Geht an der Luft in das gelbe Dihydrat über. — $MgC_{12}H_{14}O_6$. Gelb. — $MgC_{12}H_{14}O_6 + 2H_2O$. Rot, gelatinös. Wird bei 100° wasserfrei. — $CaC_{12}H_{14}O_6$. Gelb. — $CaC_{12}H_{14}O_6 + 2H_2O$. Gelb. Wird bei 100° wasserfrei. — $BaC_{12}H_{14}O_6$. Gelb. — $BaC_{12}H_{14}O_6 + 2H_2O$. Hell karmoisinrot. Wird bei 90° wasserfrei. Sehr wenig löslich.

Verbindung $C_{12}H_{16}O_6Cl_2$ („Succinylobernsteinsäurediäthylester-β-dichlorid"). *B.* Durch Einw. von Chlor auf Succinylobernsteinsäurediäthylester in äther. Suspension bei —15° (HANTZSCH, *B.* **48**, 780). — Nadeln (aus Essigsäureanhydrid). Zersetzt sich bei 106°. Absorptionsspektrum in Alkohol: H. — Geht beim Aufbewahren über Kali, beim Erhitzen für sich oder beim Erwärmen mit Alkohol in 2.5-Dioxy-terephthalsäurediäthylester über. Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig Succinylobernsteinsäurediäthylester.

Labile Verbindung $C_{12}H_{14}O_6Br_2$ („Dioxyterephthalsäurediäthylester-α-dibromid"). *B.* Man leitet Bromdampf durch eine auf —10° abgekühlte wäßrig-alkoholische Suspension von Succinylobernsteinsäurediäthylester, bis die Flüssigkeit dunkelgelb geworden ist (HANTZSCH, *B.* **48**, 782). — Fast farblose Nadeln. Zersetzt sich, frisch dargestellt, bei 40—50° unter Bildung von 2.5-Dioxy-terephthalsäurediäthylester; lagert sich bei kurzem Aufbewahren in das stabile Isomere (s. u.) um. Gibt mit Brom in alkoh. Lösung 3.6-Dibrom-chinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester.

Stabile Verbindung $C_{12}H_{14}O_6Br_2$ („Dioxyterephthalsäurediäthylester-β-dibromid"). *B.* Beim Einleiten von Bromdampf in eine kalte wäßrig-alkoholische Suspension von Succinylobernsteinsäurediäthylester (HANTZSCH, *B.* **48**, 783). Aus dem labilen Isomeren (s. o.) durch spontane Umlagerung (H., *B.* **48**, 782). — Läßt sich nicht umkrystallisieren. Zersetzt sich bei 88°. Absorptionsspektrum in Alkohol: H. — Geht beim Erhitzen, bei der Einw. von Lösungsmitteln und bei der Einw. von Kaliumjodid-Lösung in 2.5-Dioxy-terephthalsäurediäthylester über. Gibt mit Brom in alkoh. Lösung 3.6-Dibrom-chinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester.

Verbindung $C_{12}H_{16}O_6Br_4$ („Succinylobernsteinsäurediäthylester-tetrabromid"). *B.* Aus Succinylobernsteinsäurediäthylester und 4 Atomen Brom in Alkohol oder Eisessig (HANTZSCH, *B.* **48**, 777, 779). — Nur in Lösung erhalten. Absorptionsspektrum in Alkohol: H. — Aus den Lösungen in Alkohol oder Eisessig erhält man beim Verdünnen mit Wasser oder beim Verdunsten Succinylobernsteinsäurediäthylester. Gibt mit Kaliumjodid in Alkohol Succinylobernsteinsäurediäthylester. Setzt sich in Alkohol mit Silberchlorid zu einer (nicht isolierten) Verbindung $C_{12}H_{16}O_6Cl_4$ um. — Gibt mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung.

2.5-Diimino-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester bezw. **2.5-Diamino-cyclohexadien-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester** $C_{12}H_{18}O_4N_2 = (HN:)_2C_6H_6(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bezw. $(H_2N)_2C_6H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$, **Succinylobernsteinsäure-diäthylester-diimid** (*S. 897*). *B.* Zur Bildung aus Succinylobernsteinsäurediäthylester und Ammoniumacetat (BAEYER, *B.* **19**, 429; BOGERT, DOX, *Am. Soc.* **27**, 1133) vgl. KAUFFMANN, *B.* **48**, 1269. Durch Erhitzen von Succinylobernsteinsäurediäthylester mit alkoh. Ammoniak auf 100° und Reinigen des Reaktionsproduktes durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (LIEBERMANN, *A.* **404**, 291; vgl. K., *B.* **48**, 1268, 1270). — F: 178° (L.; K., *B.* **48**, 1270). Sehr leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwerer in Essigester, Äther, kaltem Alkohol und Benzol (L.). — Geht durch Einw. von Sauerstoff sehr leicht in 2.5-Diamino-terephthalsäurediäthylester über; nimmt schon nach spurenweiser Oxydation gelbe Farbe an und zeigt in Lösung grüne Fluorescenz (K.; vgl. L.).

2.5-Bis-methylimino-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester bezw. **2.5-Bis-methylamino-cyclohexadien-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester** $C_{14}H_{22}O_4N_2 = (CH_3\cdot N:)_2C_6H_6(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bezw. $(CH_3\cdot NH)_2C_6H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$, **Succinylobernsteinsäure-diäthylester-bis-methylimid.** *B.* Durch Erhitzen von Succinylobernsteinsäurediäthylester mit alkoh. Methylamin-Lösung auf 100° und Reinigen des Reaktionsproduktes durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (LIEBERMANN, *A.* **404**, 300; vgl. dazu KAUFFMANN, *B.* **48**, 1270). — Farblose Krystalle. F: 150° (L.). — Gibt mit Jod in alkoh. Lösung 2.5-Bis-methylamino-terephthalsäurediäthylester (L., *A.* **404**, 307).

2.5-Bis-äthylimino-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester bezw. **2.5-Bis-äthylamino-cyclohexadien-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester** $C_{16}H_{26}O_4N_2 = (C_2H_5\cdot N:)_2C_6H_6(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bezw. $(C_2H_5\cdot NH)_2C_6H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$, **Succinylobernsteinsäure-diäthylester-bis-äthylimid.** *B.* Durch Erhitzen von Succinylobernsteinsäurediäthylester mit alkoh. Äthylamin-Lösung auf 100° (LIEBERMANN, *A.* **404**, 299; vgl. KAUFFMANN, *B.* **48**, 1268). — Prismen (aus Alkohol oder aus Benzol + Ligroin). F: 169°; sehr wenig löslich in Äther und Ligroin, schwer in kaltem Alkohol, sehr leicht in Benzol (L.). — Liefert mit Jod in alkoh. Lösung 2.5-Bis-äthylamino-terephthalsäurediäthylester (L., *A.* **404**, 307).

Succinylobernsteinsäuremonopropylester $C_{11}H_{14}O_6 = HO_2C\cdot C_6H_6O_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben dem Dipropylester beim Erhitzen von Bernsteinsäuredipropylester mit Essigsäurepropylester und Natrium auf 85—100° (LIEBERMANN, *A.* **404**, 288). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 115° (Zers.).

Succinylobernsteinsäuredipropylester $C_{14}H_{20}O_6 = C_6H_6O_2(CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Bernsteinsäuredipropylester mit Essigsäurepropylester und Natrium auf 85—100° (LIEBERMANN, *A.* **404**, 287). — Nadeln (aus Alkohol). F: 91°.

2.5-Diimino-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4)-dipropylester bezw. **2.5-Diamino-cyclohexadien-dicarbonsäure-(1.4)-dipropylester** $C_{14}H_{22}O_4N_2 = (HN:)_2C_6H_6(CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5)_2$ bezw. $(H_2N)_2C_6H_4(CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5)_2$, **Succinylobernsteinsäure-dipropylester-diimid.** *B.* Durch Schmelzen von Succinylobernsteinsäuredipropylester mit Ammoniumacetat und Reinigen des Reaktionsproduktes durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (LIEBERMANN, *A.* **404**, 293; vgl. KAUFFMANN, *B.* **48**, 1268, 1270). — Farblose Nadeln (aus Methanol). F: 173° (L.).

Succinylobernsteinsäuremonoisobutylester $C_{12}H_{16}O_6 = HO_2C\cdot C_6H_6O_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Neben dem Diisobutylester beim Erhitzen von Bernsteinsäurediisobutylester mit Essigsäureisobutylester und Natrium auf 95—105° (LIEBERMANN, *A.* **404**, 289). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 126° (Zers.).

Succinylobernsteinsäurediisobutylester $C_{16}H_{24}O_6 = C_6H_6O_2[CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Erhitzen von Bernsteinsäurediisobutylester mit Essigsäureisobutylester und Natrium auf 95—105° (LIEBERMANN, *A.* **404**, 289). — Bläulich fluorescierende Spieße (aus Alkohol oder Benzol). F: 100°.

2.5-Diimino-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4)-diisobutylester bezw. **2.5-Diamino-cyclohexadien-dicarbonsäure-(1.4)-diisobutylester** $C_{16}H_{26}O_4N_2 = (HN:)_2C_6H_6[CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$ bezw. $(H_2N)_2C_6H_4[CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$, **Succinylobernsteinsäure-diisobutylester-diimid.** *B.* Durch Schmelzen von Succinylobernsteinsäurediisobutylester mit Ammoniumacetat und Reinigen des Reaktionsproduktes durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (LIEBERMANN, *A.* **404**, 294; vgl. KAUFFMANN, *B.* **48**, 1268, 1270). — Farblose Prismen (aus Methanol). F: 165° (L.).

Succinylobernsteinsäurediallylester $C_{14}H_{16}O_6 = C_6H_6O_2(CO_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Bernsteinsäurediallylester mit Essigsäureallylester und Natrium auf 90—100° (LIEBERMANN, *A.* **404**, 289). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115°.

2.5-Diimino-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4)-diallylester bezw. **2.5-Diamino-cyclohexadien-dicarbonsäure-(1.4)-diallylester** $C_{14}H_{18}O_4N_2 = (HN:)_2C_6H_6(CO_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2)_2$ bezw. $(H_2N)_2C_6H_4(CO_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2)_2$, **Succinylobernsteinsäure-diallylester-**

diimid. *B.* Durch Schmelzen von Succinylobernsteinsäurediallylester mit Ammoniumacetat (LIEBERMANN, *A.* **404**, 294). — Orangegelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 154°; läßt sich durch Kochen mit alkoh. Kalilauge reinigen und ist dann farblos (L.; vgl. KAUFFMANN, *B.* **48**, 1268, 1270).

2. ***1.3-Dimethyl-cyclobutandion-(2.4)-dicarbonsäure-(1.3)*** $C_8H_8O_6$ = $HO_2C\cdot(CH_3)C<^{CO}_{CO}>C(CH_3)\cdot CO_2H$.

Dimethylester $C_{10}H_{12}O_6 = (CH_3)_2C_4O_2(CO_2\cdot CH_3)_2$. Ist nach SCHROETER (*B.* **49**, 2704; **53**, 1917) als dimerer Methylketencarbonsäuremethylester $[CH_3\cdot C(CO_2\cdot CH_3):CO]_2$ zu formulieren; DIECKMANN, WITTMANN (*B.* **55**, 3331) geben der Verbindung die obige Konstitution. Eine von SCHROETER (*B.* **49**, 2727) als 1.3-Dimethyl-cyclobutandion-(2.4)-dicarbonsäure-(1.3)-dimethylester aufgefaßte Verbindung s. S. 387. — *B.* Aus α-Diazo-acetessigsäuremethylester durch Erhitzen von Lösungen in Xylol oder Diisoamyläther (SCH., *B.* **49**, 2738). — Krystalle (aus Äther oder Benzol-Petroläther). F: 94—96° (SCH.). — Gibt bei der Einw. von Natriummethylat-Lösung Methylmalonsäuredimethylester (SCH.). Liefert mit Anilin auf dem Wasserbad die Verbindung $C_{16}H_{19}O_6N$ (s. u.) (SCH.).

Verbindung $C_{16}H_{19}O_6N$ [vielleicht α.α'-Dimethyl-aceton-α.α.α'-tricarbonsäure-α.α'-dimethylester-α-anilid $CH_3\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$]. *B.* Durch Einw. von Anilin auf 1.3-Dimethyl-cyclobutandion-(2.4)-dicarbonsäure-(1.3)-dimethylester auf dem Wasserbad (SCHROETER, *B.* **49**, 2740). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 83—85°.

Diäthylester $C_{12}H_{16}O_6 = (CH_3)_2C_4O_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ („dimerer Methylketencarbonsäureäthylester"). Zur Konstitution vgl. die Angaben beim Dimethylester; eine von SCHROETER (*B.* **49**, 2725) als 1.3-Dimethyl-cyclobutandion-(2.4)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester aufgefaßte Verbindung s. S. 387. — *B.* Beim Erhitzen einer Lösung von α-Diazo-acetessigsäureäthylester in Toluol (SCHROETER, D. R. P. 220852; *C.* **1910** I, 1470; *Frdl.* **10**, 1309). — Im Original sind keine Eigenschaften mitgeteilt.

3. **1.1-Dimethyl-cyclopentandion-(3.4)-dicarbonsäure-(2.5), Diketo-apocamphersäure** $C_9H_{10}O_6$ = $\begin{matrix}OC\cdot CH(CO_2H)\\ OC\cdot CH(CO_2H)\end{matrix}>C(CH_3)_2$.

Dimethylester $C_{11}H_{14}O_6 = (CH_3)_2C_5H_2O_2(CO_2\cdot CH_3)_2$ *(S. 899)*. Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 1.1-Dimethyl-cyclopentandion-(3.4) (BLANC, THORPE, *Soc.* **99**, 2012; *Bl.* [4] **9**, 1070). Liefert mit Äthyljodid und Natriummethylat in Methanol 2.2-Dimethyl-1-äthyl-cyclopentandion-(4.5)-dicarbonsäure-(1.3)-dimethylester und 4-Äthoxy-2.2-dimethyl-1-äthyl-cyclopenten-(3)-on-(5)-dicarbonsäure-(1.3)-dimethylester (KOMPPA, ROUTALA, *B.* **44**, 859).

4. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{12}O_6$.

1. ***1.1-Dimethyl-cyclohexandion-(3.5)-dicarbonsäure-(2.6)*** $C_{10}H_{12}O_6$ = $H_2C<^{CO\cdot CH(CO_2H)}_{CO\cdot CH(CO_2H)}>C(CH_3)_2$.

Diäthylester $C_{14}H_{20}O_6 = (CH_3)_2C_6H_4O_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man erhitzt Natrium-acetessigester in absol. Alkohol unter Zusatz von etwas Äther oder in absol. Äther unter 600 mm Überdruck mit Isopropylidenmalonsäurediäthylester und destilliert das Reaktionsprodukt im Vakuum (SCHEIBER, MEISEL, *B.* **48**, 248). — Gelbes Öl. Kp_{10}: 190—195°. — Gibt bei der Verseifung mit Barytwasser Dimethyldihydroresorcin. Reagiert nicht mit essigsaurem Semicarbazid. Liefert mit Phenylhydrazin in Eisessig ein bei 183—184° schmelzendes Monophenylhydrazon. — Gibt mit Eisenchlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung eine rote Färbung.

Disemicarbazon des Diäthylesters $C_{16}H_{26}O_6N_6 = (H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:)_2C_6H_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Neben dem Disemicarbazon des Bis-carbaminylhydrazids (S. 438) bei der Einw. von Semicarbazidacetat auf das beim Erhitzen von Natrium-acetessigester mit Isopropylidenmalonsäurediäthylester entstehende primäre Reaktionsprodukt (SCHEIBER, MEISEL, *B.* **48**, 250). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 216°. Löslich in heißem Alkohol.

Äthylester-nitril, 1.1-Dimethyl-2-cyan-cyclohexandion-(3.5)-carbonsäure-(6)-äthylester $C_{12}H_{15}O_4N = (CH_3)_2C_6H_4O_2(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CN$. *B.* Man erwärmt Isopropylidenmalonsäurediäthylester und 5-Methyl-isoxazol in Natriumäthylat-Lösung nach Zusatz von

etwas Äther unter 600 mm Überdruck auf 60° und destilliert das Reaktionsprodukt im Vakuum (SCHEIBER, MEISEL, *B.* **48**, 251). — Dickflüssiges Öl. Kp_{18}: 190—200°. — Liefert bei der Verseifung mit Barytwasser Dimethyldihydroresorcin. — Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung.

Disemicarbazon des Bis-carbaminylhydrazids $C_{14}H_{24}O_6N_{12}$ = $(H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:)_2C_6H_4(CH_3)_2(CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Neben dem Disemicarbazon des Diäthylesters bei der Einw. von Semicarbazidacetat auf das beim Erhitzen von Natrium-acetessigester mit Isopropylidenmalonsäurediäthylester entstehende primäre Reaktionsprodukt (SCHEIBER, MEISEL, *B.* **48**, 250). — Krystalle. F: 248°. Unlöslich in Alkohol.

2. ***1.4-Dimethyl-cyclohexandion-(2.5)-dicarbonsäure-(1.4), Dimethyl-succinylobernsteinsäure*** $C_{10}H_{12}O_6$ = $HO_2C\cdot(CH_3)C<\substack{CH_2\cdot CO\\ CO\cdot CH_2}>C(CH_3)\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{14}H_{20}O_6$ = $(CH_3)_2C_6H_4O_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 899)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: HANTZSCH, *B.* **48**, 778.

3. ***1.2.2-Trimethyl-cyclopentandion-(4.5)-dicarbonsäure-(1.3), Diketocamphersäure*** $C_{10}H_{12}O_6$ = $\begin{matrix} OC\cdot C(CH_3)(CO_2H) \\ OC\text{——}CH(CO_2H) \end{matrix}>C(CH_3)_2$.

Dimethylester $C_{12}H_{16}O_6$ = $(CH_3)_3C_5HO_2(CO_2\cdot CH_3)_2$ *(S. 899)*. Liefert beim Auflösen in verd. Kalilauge und nachfolgenden Ansäuern mit Salzsäure 1.1.5(oder 1.2.2)-Trimethyl-cyclopentandion-(3.4 oder 4.5)-carbonsäure-(2 oder 1) (S. 388) (BLANC, THORPE, *Soc.* **99**, 2011; *Bl.* [4] **9**, 1068).

4. ***1.3-Diäthyl-cyclobutandion-(2.4)-dicarbonsäure-(1.3)*** $C_{10}H_{12}O_6$ = $HO_2C\cdot(C_2H_5)C<\substack{CO\\ CO}>C(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{14}H_{20}O_6$ = $(C_2H_5)_2C_4O_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 900)*. Wird von SCHROETER (*B.* **49**, 2709; **53**, 1917) als dimerer Äthylketencarbonsäureäthylester aufgefaßt; vgl. indessen DIECKMANN, WITTMANN, *B.* **55**, 3331. Eine von SCHROETER als 1.3-Diäthyl-cyclobutandion-(2.4)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester angesehene Verbindung s. S. 388. — Gibt beim Schütteln mit Wasser *a.a'*-Diäthyl-aceton-*a.a'*-dicarbonsäurediäthylester (STAUDINGER, *B.* **44**, 527). Liefert beim Kochen mit Barytwasser Dipropylketon und Äthylmalonsäure, beim Kochen mit alkoh. Kalilauge Äthylmalonsäure (ST.), bei der Einw. von 1 Mol Natriumäthylat in Alkohol deren Monoäthylester und Diäthylester (SCHROETER, *B.* **49**, 2739). Gibt mit salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat das Diäthylester-semicarbazid der *a.a'*-Diäthyl-aceton-*a.a.a'*-tricarbonsäure (Ergw. Bd. III/IV, S. 295) (ST.).

5. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{14}O_6$.

1. ***1-Methyl-1-äthyl-cyclohexandion-(3.5)-dicarbonsäure-(2.6)*** $C_{11}H_{14}O_6$ = $H_2C<\substack{CO\cdot CH(CO_2H)\\ CO\cdot CH(CO_2H)}>C(CH_3)\cdot C_2H_5$.

Äthylester-nitril, 1-Methyl-1-äthyl-2-cyan-cyclohexandion-(3.5)-carbonsäure-(6)-äthylester $C_{13}H_{17}O_4N$ = $(C_2H_5)(CH_3)C_6H_4O_2(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol *β*-Methyl-*β*-äthyl-*a*-cyan-acrylsäureäthylester (Ergw. Bd. II, S. 313) mit 2 Mol Natrium-acetessigester in Alkohol und Destillation des Reaktionsprodukts unter vermindertem Druck (SCHEIBER, MEISEL, *B.* **48**, 260). — Kp_{20}: 165—175°. — Gibt mit Eisenchlorid allmählich eine rote Färbung.

2. ***2.2-Dimethyl-1-äthyl-cyclopentandion-(4.5)-dicarbonsäure-(1.3), Diketoäthylapocamphersäure*** $C_{11}H_{14}O_6$ = $\begin{matrix} HO_2C\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \\ OC\text{——}CO \end{matrix}>C(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

Dimethylester $C_{13}H_{18}O_6$ = $(C_2H_5)(CH_3)_2C_5HO_2(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Umsetzung von Diketoapocamphersäuredimethylester (S. 437) mit Natriummethylat und Äthyljodid in Methanol, neben 4-Äthoxy-2.2-dimethyl-1-äthyl-cyclopenten-(3)-on-(5)-dicarbonsäure-(1.3)-dimethylester (KOMPPA, ROUTALA, *B.* **44**, 859). — Rhomboeder (aus Benzol + Ligroin). F: 69—70,5°. Leicht löslich in Benzol, Äther und Alkohol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. — Liefert durch Reduktion mit Natriumamalgam, Verseifung mit Natronlauge, Kochen der entstandenen Dioxysäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Natriumamalgam in alkal. Lösung Dehydroäthylapocamphersäure (Ergw. Bd. IX, S. 348). — Gibt in verd. Alkohol mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung.

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_6$.

1. 1.1-Äthylen-cyclopentandion-(2.5)-dicarbonsäure-(3.4), Cyclopropan-[cyclopentandion-(2'.5')-dicarbonsäure-(3'.4')]-spiran-(1.1') $C_9H_8O_6 = \frac{H_2C}{H_2C}\!\!>C<\!\!\frac{CO\cdot CH\cdot CO_2H}{CO\cdot CH\cdot CO_2H}$. *B.* Neben dem Monoäthylester durch Umsetzung von Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester mit Bernsteinsäurediäthylester in Gegenwart von Natriumamid in Äther bei 10—15° und nachfolgende Behandlung mit Salzsäure (RADULESCU, *B.* **44**, 1019). Aus dem Monoäthylester beim Kochen mit Wasser (R., *B.* **44**, 1021). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser); wird bei 70—80° im Vakuum über Phosphorpentoxyd unter teilweiser Zersetzung wasserfrei. F: 161° (Zers.). — Gibt beim Erhitzen auf 180—200° oder beim Kochen mit Acetanhydrid das Anhydrid $\frac{H_2C}{H_2C}\!\!>C<\!\!\frac{CO\cdot CH\cdot CO}{CO\cdot CH\cdot CO}\!\!>O$ (Syst. No. 2503) (R., *C.* **1912 II**, 1365; vgl. *B.* **44**, 1019, 1022). Wird bei der Einw. von Brom zersetzt (R., *B.* **44**, 1019). Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Bernsteinsäure, Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1) und ein flüchtiges Keton, beim Behandeln mit Alkalien Bernsteinsäure und Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1) (R., *B.* **44**, 1019). — Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

Monoäthylester $C_{11}H_{12}O_6 = HO_2C\cdot C_7H_6O_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. Entsteht ferner beim Verestern von 1.1-Äthylen-cyclopentandion-(2.5)-dicarbonsäure-(3.4) mit alkoh. Salzsäure (RADULESCU, *B.* **44**, 1022). — Schuppen (aus Wasser). F: 153—154° (Zers.); wird bei weiterem Erhitzen wieder fest, färbt sich bei 180—190° blau und zersetzt sich bei 250° vollständig (R., *B.* **44**, 1020). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und heißem Wasser, schwerer in Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Petroläther. — Gibt beim Kochen mit Wasser 1.1-Äthylen-cyclopentandion-(2.5)-dicarbonsäure-(3.4). Verhält sich gegen Brom, verd. Schwefelsäure, Alkalien und gegen Eisenchlorid wie die freie Säure.

2. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{12}O_6$.

1. ***Bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(2.6)-dicarbonsäure-(1.5)*** $C_{11}H_{12}O_6$, s. nebenstehende Formel.

$$H_2C\Big<\begin{matrix}CH_2\cdot C(CO_2H)\cdot CO\\ CH_2\\ CO\cdot C(CO_2H)\cdot CH_2\end{matrix}\Big>CH_2$$

Dimethylester $C_{13}H_{16}O_6 = C_9H_{10}O_2(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(2.6)-tetracarbonsäure-(1.3.5.7)-tetramethylester mit Wasser auf 170° bis 180° (MEERWEIN, SCHÜRMANN, *A.* **398**, 229). — Blätter (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol), Tafeln (aus Benzol). F: 187—188°. Löslich in Eisessig, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Unlöslich in Alkalien. — Gibt mit Hydrazinhydrat ein Dipyrazolon $C_{11}H_{12}O_2N_4$ (Syst. No. 4140); reagiert analog mit Phenylhydrazin in Eisessig. — Gibt keine Eisenchlorid-Reaktion.

2. ***Bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(2.6)-dicarbonsäure-(3.7)*** $C_{11}H_{12}O_6$, s. nebenstehende Formel.

$$HO_2C\cdot HC\Big<\begin{matrix}CH_2\cdot CH\cdot CO\\ CH_2\\ CO\cdot CH\cdot CH_2\end{matrix}\Big>CH\cdot CO_2H$$

Dimethylester $C_{13}H_{16}O_6 = C_9H_{10}O_2(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem 3.7-Dimethylester der Bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(2.6)-tetracarbonsäure-(1.3.5.7) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (MEERWEIN, SCHÜRMANN, *A.* **398**, 233). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 136—137°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 200° Bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(2.6). Gibt mit Hydrazinhydrat in warmem Methanol ein Dipyrazolon $C_{11}H_{12}O_2N_4$ (Syst. No. 4140); reagiert analog mit Phenylhydrazin in Eisessig. — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine rotviolette Färbung.

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_6$.

1. Cyclohexadien-(1.4)-dion-(3.6)-dicarbonsäure-(1.4), Chinon-dicarbonsäure-(2.5) $C_8H_4O_6 = HO_2C\cdot C<\!\!\frac{CO\cdot CH}{CH\cdot CO}\!\!>C\cdot CO_2H$.

3.6-Dibrom-chinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester $C_{12}H_{10}O_6Br_2 = C_6O_2Br_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 902)*. *B.* Durch Einw. von Bromdampf auf eine auf —15° abgekühlte äther. Suspension von Succinylobernsteinsäurediäthylester (HANTZSCH, *B.* **48**, 781).

2. 1.4.6-Trimethyl-2-äthyliden-cyclohepten-(4)-dion-(3.7)-dicarbonsäure-(1.2[1]) $C_{14}H_{16}O_6 = \begin{matrix} HC{:}C(CH_3)\cdot CO\cdot C{:}C(CH_3)\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot HC\text{——}CO\text{——}C(CH_3)\cdot CO_2H \end{matrix}$ (*S. 903*).

S. 903, Textzeile 19 v. u. statt „cyclopenten-" lies „cyclohepten-".

d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_6$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_6O_6$.

1. ***Benzol-dioxalylsäure-(1.2)*** $C_{10}H_6O_6 = C_6H_4(CO\cdot CO_2H)_2$.

Dinitril, Phthalylcyanid $C_{10}H_4O_2N_2 = C_6H_4(CO\cdot CN)_2$. *B.* Aus Phthalylchlorid durch Umsetzen mit Blausäure in Äther + Pyridin oder durch Erhitzen mit Quecksilbercyanid auf 140—160° (BLACKSTOCK, *Am. Soc.* **34**, 1081). — Braunes Pulver. Zersetzt sich von ca. 300° an. Löslich in Aceton, Alkohol und Pyridin, unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Ligroin. Löslich in Ammoniak und Alkalien, unlöslich in verd. Säuren.

2. ***Benzol-dioxalylsäure-(1.3)*** $C_{10}H_6O_6 = C_6H_4(CO\cdot CO_2H)_2$.

Dinitril, Isophthalylcyanid $C_{10}H_4O_2N_2 = C_6H_4(CO\cdot CN)_2$. *B.* Aus Isophthalsäuredichlorid durch Umsetzen mit Blausäure in Äther + Pyridin oder durch Erhitzen mit Quecksilbercyanid auf 200° (BLACKSTOCK, *Am. Soc.* **34**, 1081). — Hat ähnliche Eigenschaften wie Phthalylcyanid (s. o.).

3. ***Benzol-dioxalylsäure-(1.4)*** $C_{10}H_6O_6 = C_6H_4(CO\cdot CO_2H)_2$.

Dinitril, Terephthalylcyanid $C_{10}H_4O_2N_2 = C_6H_4(CO\cdot CN)_2$. *B.* Aus Terephthalylchlorid durch Umsetzen mit Blausäure in Äther + Pyridin oder durch Erhitzen mit Quecksilbercyanid (BLACKSTOCK, *Am. Soc.* **34**, 1082). — Hat ähnliche Eigenschaften wie Phthalylcyanid (s. o.).

2. Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{10}O_6$.

1. ***β.δ-Dioxo-δ-phenyl-butan-α.α-dicarbonsäure, α'-Benzoyl-aceton-α.α-dicarbonsäure, Benzoylacetyl-malonsäure*** $C_{12}H_{10}O_6 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$ bezw. desmotrope Formen.

β-Methylimino-γ-benzoyl-propan-α.α-dicarbonsäure-diäthylester $C_{17}H_{21}O_5N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natrium-malonester und der Dimethylsulfat-Verbindung des 5-Phenyl-isoxazols in siedendem Alkohol (KNUST, MUMM, *B.* **50**, 573). — Nadeln (aus Alkohol). F: 121°. Unlöslich in Petroläther und Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 4-Methylamino-6-phenyl-pyron-(2)-carbonsäure-(3) (Syst. No. 2620).

2. ***Acetyl-[2-carboxy-benzoyl]-essigsäure, α-[2-Carboxy-benzoyl]-acetessigsäure*** $C_{12}H_{10}O_6 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

α-[2-Cyan-benzoyl]-acetessigsäureäthylester $C_{14}H_{13}O_4N = NC\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Cyan-benzoylchlorid und Natrium-acetessigester in Benzol in der Kälte, neben 1-Oxo-3-imino-hydrinden-carbonsäure-(2)-äthylester (SCHEIBER, HAUN, *B.* **47**, 3327). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 65°, zersetzt sich bei 190°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer Petroläther. Löslich in Alkalien. — Geht beim Aufbewahren an der Luft, teilweise auch beim Umkrystallisieren aus Alkohol, in 1-Oxo-3-imino-hydrinden-carbonsäure-(2)-äthylester über. — Gibt in Alkohol eine starke Eisenchlorid-Reaktion.

3. m-Phenylen-bis-[α-acetessigsäure] $C_{14}H_{14}O_6 = C_6H_4[CH(CO_2H)\cdot CO\cdot CH_3]_2$.

4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)-bis-[α-acetessigsäureäthylester] $C_{18}H_{20}O_{10}N_2 = (O_2N)_2C_6H_2[CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* Bei mehrtägigem Kochen von 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol mit Natrium-acetessigester in Äther (BORSCHE, BAHR, *A.* **402**, 106). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 106—107°. — Liefert beim Auflösen in konz. Schwefelsäure und Zufügen von Wasser 4.6-Dinitro-1.3-diacetonyl-benzol. Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine äther. Lösung erhält man 4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)-diessigsäurediäthylester und Acetamid.

e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_6$.

1. 1.3-Dioxo-hydrinden-dicarbonsäure-(2.2), Indandion-(1.3)-dicarbonsäure-(2.2) $C_{11}H_6O_6 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C(CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{15}H_{14}O_6 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Diese Konstitution wird von SCHEIBER (*A.* **389**, 126, 143) und SCH., HOPFER (*B.* **53**, 898) dem unter der Formel $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2}{CO}>O$ (?) (Syst. No. 2621) abgehandelten Phthalylmalonsäurediäthylester zugeschrieben (vgl. indessen v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **51**, 1107).

Äthylester-nitril $C_{13}H_9O_4N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Diese Konstitution wird von SCHEIBER (*A.* **389**, 138) und SCH., HOPFER (*B.* **53**, 898) dem unter der Formel $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5}{CO}>O$ (?) (Syst. No. 2621) abgehandelten Phthalylcyanessigsäureäthylester vom Schmelzpunkt 190—192° zugeschrieben.

2. Oxo-carbonsäuren $C_{13}H_{10}O_6$.

1. ***1.3-Dioxo-2.2-dimethyl-hydrinden-dicarbonsäure-(4.5), 2.2-Dimethyl-indandion-(1.3)-dicarbonsäure-(4.5)*** $C_{13}H_{10}O_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Dimethyl-1.2-naphthindandion (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 400) beim Erhitzen mit Salpetersäure auf 120—140° im Einschlußrohr (FREUND, FLEISCHER, *A.* **399**, 207). — Nadeln mit ca. 1 H_2O (aus Wasser); wird bei 110° wasserfrei. Schmilzt wasserfrei bei 229—233° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — Silbersalz. Nadeln (aus Wasser).

(Formel: CO_2H; HO_2C; CO; $C(CH_3)_2$; CO)

2. ***1.3-Dioxo-2.2-dimethyl-hydrinden-dicarbonsäure-(4.7), 2.2-Dimethyl-indandion-(1.3)-dicarbonsäure-(4.7)*** $C_{13}H_{10}O_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.2.4-Trimethyl-7-isopropyl-indandion-(1.3) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 382) mit Salpetersäure auf 115—140° im Einschlußrohr (FREUND, FLEISCHER, *A.* **399**, 203). — Wasserhaltige Krystalle. Schmilzt bei 110° im Krystallwasser; die wasserfreie Substanz schmilzt bei 179—180°; die Schmelze wird bei 188° klar. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwerer in Chloroform und Benzol.

(Formel: CO_2H; CO; $C(CH_3)_2$; CO; CO_2H)

3. Oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{14}O_6$.

1. ***1-Methyl-1-phenyl-cyclohexandion-(3.5)-dicarbonsäure-(2.6)*** $C_{15}H_{14}O_6 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH(CO_2H)}{CO\cdot CH(CO_2H)}>C(CH_3)\cdot C_6H_5$.

Äthylester-nitril, 1-Methyl-1-phenyl-2-cyan-cyclohexandion-(3.5)-carbonsäure-(6)-äthylester $C_{17}H_{17}O_4N = (C_6H_5)(CH_3)C_6H_4O_2(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man kocht β-Phenyl-α-cyan-crotonsäureäthylester mit 2 Mol Natrium-acetessigester in Alkohol und destilliert das Reaktionsprodukt unter vermindertem Druck (SCHEIBER, MEISEL, *B.* **48**, 261). — Gelbliches Öl. Kp_{17}: 210—220°. — Gibt mit Eisenchlorid allmählich eine rote Färbung.

2. ***1.3-Dioxo-2.2-diäthyl-hydrinden-dicarbonsäure-(4.7), 2.2-Diäthyl-indandion-(1.3)-dicarbonsäure-(4.7)*** $C_{15}H_{14}O_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Benzoltetracarbonsäure-(1.2.3.4) beim Erhitzen von 4.7-Dimethyl-2.2-diäthyl-indandion-(1.3) mit Salpetersäure auf 140° im Einschlußrohr (FREUND, FLEISCHER, *A.* **411**, 25). — Krystalle (aus Wasser). F: 208—211° (unter schwacher Zersetzung). Unlöslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure.

(Formel: CO_2H; CO; $C(C_2H_5)_2$; CO; CO_2H)

3. 1.3-Dioxo-4.7-dimethyl-2.2-diäthyl-hydrinden-dicarbonsäure-(5.6), 4.7-Dimethyl-2.2-diäthyl-indandion-(1.3)-dicarbonsäure-(5.6) $C_{17}H_{18}O_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4.7-Dimethyl-2.2-diäthyl-5.6-diäthylmalonyl-hydrinden (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 387) mit Salpetersäure auf 140—150° im Einschlußrohr, neben Mellitsäure (FREUND, FLEISCHER, *A.* **414**, 22). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 315—320° ohne zu schmelzen.

$(C_2H_5)_2C<(CO)_2>C_6(CH_3)_2(CO_2H)_2$

f) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_6$.

1. Benzil-dicarbonsäure-(2.2′) bezw. **Dioxydihydrodiphthalyl** $C_{16}H_{10}O_6$ = $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_4<\overset{C(OH)—(HO)C}{CO>O\ O<CO}>C_6H_4$, **Diphthalylsäure** (*S. 910*). *B.* Durch Oxydation von Hydrobenzoin-dialdehyd-(2.2′) mit Permanganat in Sodalösung (THIELE, WEITZ, *A.* **377**, 20). Bei der Oxydation von 1-[4-Dimethylamino-dhenyl]-2-[2-formyl-phenyl]-inden-(1)-on-(3) mit Permanganat in Sodalösung (WEITZ, *A.* **416**, 23). — Krystalle (aus Phenol). F: 273° (HANTZSCH, SCHWIETE, *B.* **49**, 224). — Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Thionylchlorid auf 130° geringe Mengen Benzil-dicarbonsäure-(2.2′)-dichlorid und überwiegende Mengen Dichlordihydrodiphthalyl $C_6H_4<\overset{CCl——ClC}{CO>O\ O<CO}>C_6H_4$ (Syst. No. 2768) (H., SCH.). — $(NH_4)_2C_{16}H_8O_6$. Farblos (H., SCH.). — $Li_2C_{16}H_8O_6$. Farblose Krystalle. Wird bei 130° gelb (H., SCH.). — Das Calciumsalz ist gelb (H., SCH.).

Benzil-dicarbonsäure-(2.2′)-dimethylester $C_{18}H_{14}O_6 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$ (*S. 911*). *B.* Aus Benzil-dicarbonsäure-(2.2′)-dichlorid (s. u.) und Methanol (HANTZSCH, SCHWIETE, *B.* **49**, 225). Durch Einw. von Natriummethylat-Lösung auf Dichlordihydrodiphthalyl (Syst. No. 2768) (H., SCH., *B.* **49**, 225). Aus Dimethoxydihydrodiphthalyl (Syst. No. 2842) durch Erhitzen mit Methanol auf 200°, zweckmäßig in Gegenwart von etwas Salzsäure (H., SCH., *B.* **49**, 226). — Gelbe Krystalle. F: 192—193° (H., SCH.), 191° (THIELE, WEITZ, *A.* **377**, 21). Absorptionsspektrum in Alkohol: H., SCH., *B.* **49**, 216.

Benzil-dicarbonsäure-(2.2′)-diäthylester $C_{20}H_{18}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (*S. 911*). *B.* Aus Benzil-dicarbonsäure-(2.2′)-dichlorid und Alkohol (HANTZSCH, SCHWIETE, *B.* **49**, 225). Aus Diäthoxydihydrodiphthalyl (Syst. No. 2842) durch Erhitzen mit Alkohol auf ca. 200°, zweckmäßig in Gegenwart von etwas Salzsäure (H., SCH., *B.* **49**, 226). — Absorptionsspektrum in Alkohol: H., SCH., *B.* **49**, 216.

Benzil-dicarbonsäure-(2.2′)-dichlorid $C_{16}H_8O_4Cl_2 = ClOC\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot COCl$. *B.* Neben überwiegenden Mengen Dichlordihydrodiphthalyl (Syst. No. 2768) beim Erhitzen von Benzil-dicarbonsäure-(2.2′) mit Thionylchlorid auf 130° (HANTZSCH, SCHWIETE, *B.* **49**, 225). — Krystalle (aus Eisessig). F: 194—196°. — Gibt mit Wasser Benzil-dicarbonsäure-(2.2′), mit Alkoholen deren Ester.

2. 4.5-Dimethylmalonyl-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8), 4.5-Dimethylmalonyl-naphthalsäure, 2.2-Dimethyl-perinaphthindandion-(1.3)-dicarbonsäure-(6.7)[1] $C_{17}H_{12}O_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von Dimethyl-peri-acenaphthindandion (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 427) mit Natriumbichromat in Eisessig (FREUND, FLEISCHER, *A.* **399**, 219). — Bräunliches Pulver (aus Alkohol). F: 209,5—210,5° (FR., FL., *A.* **399**, 220 Anm. 2). — Geht bei längerem Erhitzen auf 130—140° in das zugehörige Anhydrid (Syst. No. 2503) über.

$(CH_3)_2C<(CO\cdot)_2>C_{10}H_4(CO_2H)_2$

3. β.γ-Dioxo-α.δ-diphenyl-butan-α.δ-dicarbonsäure, β.β′-Dioxo-α.α′-diphenyl-adipinsäure, α.α′-Diphenyl-ketipinsäure $C_{18}H_{14}O_6 = HO_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

[1]) Bezifferung von Perinaphthindan s. Ergw. Bd. VII/VIII, S. 391 Anm. 2.

Dinitril, Oxalyl-bis-benzylcyanid $C_{18}H_{12}O_2N_2$ = NC·CH(C_6H_5)·CO·CO·CH(C_6H_5)·CN *(S. 912)*. *B.* Neben überwiegenden Mengen Phenylcyanbrenztraubensäureäthylester bei der Einw. von Oxalester auf die Mononatriumverbindung des Benzylcyanids (BODROUX, *Bl.* [4] 9, 655). — Goldgelbe Blättchen (aus Aceton oder Anilin). Zersetzt sich bei Luftzutritt von 210° an; schmilzt auf dem MAQUENNEschen Block unter Zersetzung bei 275°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe.

4. **α.δ-Dioxo-α-[2-carboxy-phenyl]-δ-p-tolyl-butan-β-carbonsäure, α-[2-Carboxy-benzoyl]-β-p-toluyl-propionsäure** $C_{19}H_{16}O_6$ = CH_3·C_6H_4·CO·CH_2·CH(CO_2H)·CO·C_6H_4·CO_2H bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus der Natriumverbindung des Diäthylesters (s. u.) beim Erwärmen mit verd. Natronlauge (BORSCHE, *B.* 47, 2716). — $Na_2C_{19}H_{14}O_6$. Gelbe Nadeln. Verändert sich nicht bis 250°; schmilzt auf dem Platinblech unter Zersetzung. Liefert beim Ansäuern mit verd. Salzsäure 5-Oxy-2-p-tolyl-4-[2-carboxy-benzoyl]-furan(?) (Syst. No. 2620).

Diäthylester $C_{23}H_{24}O_6$ = CH_3·C_6H_4·CO·CH_2·CH(CO_2·C_2H_5)·CO·C_6H_4·CO_2·C_2H_5 bezw. desmotrope Formen. *B.* Die Natriumverbindung entsteht bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf das bei 266° schmelzende Dilacton $\begin{matrix} & HC\text{——}C= & C\cdot C_6H_4 \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot C\cdot O\cdot CO & O\cdot CO & \end{matrix}$ (Syst. No. 2770) (BORSCHE, *B.* 47, 2713, 2715). — $NaC_{23}H_{23}O_6$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 250° (Zers.). Liefert beim Ansäuern mit verd. Salzsäure 5-Oxy-2-p-tolyl-4-[2-carbäthoxy-benzoyl]-furan (Syst. No. 2620). Gibt beim Erwärmen mit verd. Natronlauge das Dinatriumsalz der α-[2-Carboxy-benzoyl]-β-p-toluyl-propionsäure.

5. **β.ε-Dioxo-α.ζ-diphenyl-hexan-α.ζ-dicarbonsäure, β.β'-Dioxo-α.α'-diphenyl-korksäure** $C_{20}H_{18}O_6$ = HO_2C · CH(C_6H_5) · CO · CH_2 · CH_2 · CO · CH(C_6H_5)·CO_2H.

Dinitril, Succinyl-bis-benzylcyanid $C_{20}H_{16}O_2N_2$ = NC·CH(C_6H_5)·CO·CH_2·CH_2·CO·CH(C_6H_5)·CN *(S. 918)*. *B.* Durch Einw. von Bernsteinsäurediäthylester auf die Mononatriumverbindung des Benzylcyanids (BODROUX, *Bl.* [4] 9, 656). — Blättchen (aus verd. Essigsäure). F: 156°. Schwer löslich in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff, leichter in Benzol und Alkohol. — Wird durch Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur langsam in Bernsteinsäure und Benzylcyanid gespalten.

g) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_6$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{16}H_8O_6$.

1. ***Anthrachinon-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_{16}H_8O_6$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch Oxydation von 1.2-Benzo-anthrachinon, am besten mit Permanganat in heißer schwefelsaurer Lösung, durch Erhitzen mit konz. Salpetersäure in Eisessig oder durch Kochen mit Chromsäure in Eisessig (SCHOLL, SCHWINGER, *B.* 44, 2994; SCH., D. R. P. 241624; *C.* 1912 I, 175; *Frdl.* 10, 599). Durch Oxydation von 4'-Methoxy-3'-methyl-[benzo-1'.2':1.2-anthrachinon] mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung (SCHOLL, NEUBERGER, *M.* 33, 523). — Gelbliche Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei ca. 267—268° (unkorr.) unter Bildung des Anhydrids (SCH., SCHW.). Löslich in ca. 2200 Tln. Wasser von 20°; leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Eisessig, fast unlöslich in Äther und Benzol (SCH., SCHW.). — Geht beim Erhitzen auf 250—300° oder bei der Einw. von Essigsäureanhydrid in das Anhydrid über (SCH., SCHW.). Gibt bei der Destillation mit Kalk Anthrachinon (SCH., SCHW.). Löslich in Schwefelsäure mit gelber, in Natronlauge mit bräunlichroter Farbe (SCH., SCHW.). — $NH_4C_{16}H_7O_6$. Schwer löslich in Wasser (SCH., SCHW.). — Das Diammoniumsalz und das Dinatriumsalz sind leicht löslich in Wasser (SCH., SCHW.).

x-Chlor-anthrachinon-dicarbonsäure-(1.2) $C_{16}H_7O_6Cl$ = $C_{14}H_5O_2Cl(CO_2H)_2$. Vgl. hierüber SCHOLL, D.R.P. 243077; *C.* 1912 I, 536; *Frdl.* 10, 600.

2. ***Anthrachinon-dicarbonsäure-(1.3)*** $C_{16}H_8O_6$=$C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2H)_2$ *(S. 918)*. *B.* Aus dem Natriumsalz der 3-Methyl-anthrachinon-carbonsäure-(1) durch Oxydation mit Permanganat (BASF, D.R.P. 259365; *C.* 1913 I, 1741; *Frdl.* 11, 596). — Die alkal. Lösung ist farblos (HELLER, *B.* 48, 2890).

3. ***Anthrachinon-dicarbonsäure-(1.4)*** $C_{16}H_8O_6 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2H)_2$ *(S. 918)*. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, schwer in Eisessig und Aceton (HELLER, *B.* **43**, 2892). Die alkal. Lösung ist farblos.

4. ***Anthrachinon-dicarbonsäure-(2.3)*** $C_{16}H_8O_6 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2H)_2$ *(S. 918)*. *B.* {Bei 5-stdg. Erhitzen... (ELBS, *J. pr.* [2] **41**, 8}; WILLGERODT, MAFFEZZOLI, *J. pr.* [2] **82**, 208). Aus 6-Chlor-naphthacenchinon durch Oxydation mit Permanganat in heißer Schwefelsäure oder mit Salpetersäure (D: 1,15) bei 190—195°[1]) (HELLER, *B.* **46**, 1504). — Die alkal. Lösung ist farblos (H., *B.* **43**, 2891). — Geht bei wiederholtem Sublimieren (ELBS, *J. pr.* [2] **41**, 9) oder beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (W., M.) in das Anhydrid über.

Anthrachinon-dicarbonsäure-(2.3)-monoamid $C_{16}H_9O_5N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2H)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Anthrachinon-dicarbonsäure-(2.3)-imid durch Einw. von verd. Alkalien bei 40—50° (WILLGERODT, MAFFEZZOLI, *J. pr.* [2] **82**, 211). — Braune Blättchen (aus Eisessig oder Aceton). F: oberhalb 340°. — Liefert beim Erwärmen mit Natriumhypochlorit-Lösung auf 80—85° oder beim Erwärmen mit Jodosobenzol in alkal. Lösung auf 60—70° 3-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(2).

Anthrachinon-dicarbonsäure-(2.3)-mono-carboxymethylamid $C_{18}H_{11}O_7N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2H)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus N-Carbäthoxymethyl-anthrachinon-dicarbonsäure-(2.3)-imid durch Erwärmen mit Natronlauge auf 40—50° (WILLGERODT, MAFFEZZOLI, *J. pr.* [2] **82**, 219). — Silberglänzende Blättchen (aus Eisessig). F: 313—314°. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol, unlöslich in Chloroform, Benzol und Aceton. — Liefert beim Erwärmen mit Natriumhypochlorit-Lösung auf 80—85° Anthrachinon-dicarbonsäure-(2.3), 3-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(2) und geringe Mengen Anthrachinon-carbonsäure-(2). — $Ag_2C_{18}H_9O_7N$. Hellgraue Flocken.

2. **1.3-Diphenyl-cyclobutandion-(2.4)-dicarbonsäure-(1.3)** $C_{18}H_{12}O_6 = HO_2C\cdot(C_6H_5)C{<}^{CO}_{CO}{>}C(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

Dimethylester $C_{20}H_{16}O_6 = (C_6H_5)_2C_4O_2(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei ein- bis zweitägigem Erwärmen von Phenylketencarbonsäuremethylester auf 30° (STAUDINGER, HIRZEL, *B.* **50**, 1032). — Fast farblose zähe Masse. — Wird beim Erhitzen zu Phenylketencarbonsäuremethylester depolymerisiert. Liefert beim Erwärmen mit p-Toluidin Phenylmalonsäure-methylester-p-toluidid. Beim Schütteln der äther. Lösung mit Wasser entsteht $\alpha.\alpha'$-Diphenyl-aceton-$\alpha.\alpha'$-dicarbonsäuredimethylester.

3. **x.x-Diäthylmalonyl-diphensäure** $C_{21}H_{18}O_6 = (C_2H_5)_2C{<}^{CO}_{CO}{>}C_{12}H_6(CO_2H)_2$. *B.* In geringer Menge aus „Phenanthrenchinondiäthylindandion" (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 492) durch Oxydation mit Chromsäure in siedendem Eisessig (FREUND, FLEISCHER, *A.* **373**, 328). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 235°. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser.

h) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_6$.

1. **Phenanthren-dioxalylsäure-(9.10)** $C_{18}H_{10}O_6 = \begin{matrix} C_6H_4\cdot C\cdot CO\cdot CO_2H \\ | \quad \| \\ C_6H_4\cdot C\cdot CO\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Das Anhydrid (Syst. No. 2503) entsteht aus 9.10-Diacetyl-phenanthren bei der Oxydation mit 4—5 Gew.-Tln. CrO_3 in Eisessig; beim Behandeln mit Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung geht es in das Silbersalz der Phenanthren-dioxalylsäure-(9.10) über (WILLGERODT, ALBERT, *J. pr.* [2] **84**, 391). — $Ag_2C_{18}H_8O_6$. Gelb.

2. **$\alpha.\zeta$-Dioxo-$\alpha.\zeta$-diphenyl-$\beta.\delta$-hexadien-$\beta.\varepsilon$-dicarbonsäure, $\alpha.\delta$-Dibenzoyl-$\alpha.\gamma$-butadien-$\alpha.\delta$-dicarbonsäure** $C_{20}H_{14}O_6 = HO_2C\cdot C(CO\cdot C_6H_5):CH\cdot CH:C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$.

Dinitril, $\alpha.\delta$-Dibenzoyl-$\alpha.\delta$-dicyan-$\alpha.\gamma$-butadien $C_{20}H_{12}O_2N_2 = NC\cdot C(CO\cdot C_6H_5):CH\cdot CH:C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus Glyoxal und ω-Cyan-acetophenon in Alkohol bei Gegenwart von Piperidin (KAUFFMANN, *B.* **50**, 528). — Farblose Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 170—175°.

[1]) Die hierbei entstehende Säure ist vielleicht Anthrachinon-dicarbonsäure-(1.2) (SCHOLL, SEER, ZINKE, *M.* **41**, 592 Anm.).

i) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_6$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{22}H_{14}O_6$.

1. ***2.4-Dibenzoyl-benzol-dicarbonsäure-(1.5), 4.6-Dibenzoyl-isophthalsäure*** $C_{22}H_{14}O_6 = (C_6H_5\cdot CO)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Aus Pyromellitsäuredianhydrid durch Kochen mit Benzol und Aluminiumchlorid, neben 2.5-Dibenzoyl-terephthalsäure (PHILIPPI, *M.* **32**, 633; MILLS, MILLS, *Soc.* **101**, 2200). — Nadeln (aus Eisessig), Blättchen (aus Nitrobenzol). *F:* ca. 263—264° (unkorr.; Zers.) (PH.), 277—278° (M., M.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, unlöslich in Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff (PH.; M., M.). Zu ca. 5% löslich in siedendem Nitrobenzol (PH.). — Wird beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor im Rohr auf 140—150° zu 2.4-Dibenzyl-benzol-dicarbonsäure-(1.5) reduziert (PH., *M.* **34**, 711). Liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Isophthalsäure und Benzoesäure (M., M.). Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure „Dinaphthanthradichinon" (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 493) (PH.; M., M.) und 3-Benzoyl-anthrachinon-carbonsäure-(2) (PH., *M.* **34**, 710).

2. ***2.5-Dibenzoyl-benzol-dicarbonsäure-(1.4), 2.5-Dibenzoyl-terephthalsäure*** $C_{22}H_{14}O_6 = (C_6H_5\cdot CO)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Aus Pyromellitsäuredianhydrid durch Kochen mit Benzol und Aluminiumchlorid, neben 4.6-Dibenzoyl-isophthalsäure (PHILIPPI, *M.* **32**, 633; MILLS, MILLS, *Soc.* **101**, 2199). — Blättchen (aus Nitrobenzol), Nadeln mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). *F:* ca. 307—309° (unkorr.) (PH.), 319—320° (M., M.). Löslich in Alkohol, Äther und Aceton, fast unlöslich in Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. — Liefert bei der Destillation mit Kalk bei 18—22 mm Druck in einer Wasserstoff-Atmosphäre 1.4-Dibenzoyl-benzol (PH.). Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd entstehen Benzoesäure und Terephthalsäure (M., M.). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entstehen „Dinaphthanthradichinon" (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 493) (PH.; M., M.) und 3-Benzoyl-anthrachinon-carbonsäure-(2) (PH., *M.* **34**, 710). — Das Dinatriumsalz ist schwer löslich (M., M.).

2. 3-Methyl-2.4-dibenzoyl-benzol-dicarbonsäure-(1.5), 5-Methyl-4.6-dibenzoyl-isophthalsäure, 4.6-Dibenzoyl-uvitinsäure $C_{23}H_{16}O_6$ =

$(C_6H_5\cdot CO)_2C_6H(CH_3)(CO_2H)_2$ *(S. 922)*. Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° „Methyldinaphthanthradichinon" (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 493) (MILLS, MILLS, *Soc.* **101**, 2201).

3. Oxo-carbonsäuren $C_{24}H_{18}O_6$.

1. ***2.4-Di-p-toluyl-benzol-dicarbonsäure-(1.5), 4.6-Di-p-toluyl-isophthalsäure*** $C_{24}H_{18}O_6 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Aus Pyromellitsäuredianhydrid durch Erhitzen mit Toluol und Aluminiumchlorid, neben 2.5-Di-p-toluyl-terephthalsäure (PHILIPPI, *M.* **34**, 714). — Krystalle (aus Eisessig oder Nitrobenzol). *F:* 245—248° (unkorr.) nach vorherigem Sintern. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton, unlöslich in Ligroin, Benzol und Schwefelkohlenstoff. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Kupfer in alkal. Lösung 2.4-Bis-[α-oxy-4-methyl-benzyl]-benzol-dicarbonsäure-(1.5) (als Dilacton abgeschieden), mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und Phosphor im Rohr bei 135° bis 145° außerdem noch geringe Mengen 4.6-Bis-[4-methyl-benzyl]-isophthalsäure (PH., *M.* **34**, 709, 714).

2. ***2.5-Di-p-toluyl-benzol-dicarbonsäure-(1.4), 2.5-Di-p-toluyl-terephthalsäure*** $C_{24}H_{18}O_6 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Aus Pyromellitsäuredianhydrid durch Erhitzen mit Toluol und Aluminiumchlorid, neben 4.6-Di-p-toluyl-isophthalsäure (PHILIPPI, *M.* **34**, 714). — Krystalle (aus Eisessig oder Nitrobenzol). Zersetzt sich allmählich oberhalb 270°. In allen Lösungsmitteln weniger löslich als 4.6-Di-p-toluyl-isophthalsäure.

4. α.ε-Dioxo-α.γ.ε-triphenyl-pentan-β.δ-dicarbonsäure, β-Phenyl-α.α'-dibenzoyl-glutarsäure, Benzal-bis-benzoylessigsäure $C_{25}H_{20}O_6$ =

$C_6H_5\cdot CH[CH(CO_2H)\cdot CO\cdot C_6H_5]_2$ bezw. desmotrope Formen.

Diäthylester $C_{29}H_{28}O_6 = C_6H_5\cdot CH[CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5]_2$ *(S. 922)*. *B.* Bei längerem Aufbewahren von Benzal-benzoyl-essigsäureäthylester in Alkohol bei Gegenwart von Piperidin (CRUIKSHANKS, *J. pr.* [2] **89**, 198).

k) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-32}O_6$.

4-[4-Carboxy-phenyl]-anthrachinon-carbonsäure-(1), 2.3-Phthalyl-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4') $C_{22}H_{12}O_6 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2H)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-Methyl-4-p-tolyl-anthrachinon durch Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,1) im Rohr bei 220° (SEER, *M.* 33, 548). — Gelbliche Nädelchen. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit goldgelber Farbe. Die Hydrosulfit-Küpe ist dunkelrot.

l) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-34}O_6$.

p-Phenylen-bis-[α-benzoyl-acrylsäure] $C_{26}H_{18}O_6 = HO_2C\cdot C(CO\cdot C_6H_5):CH\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$.

Dinitril, Terephthalal-bis-cyanacetophenon $C_{26}H_{16}O_2N_2 = NC\cdot C(CO\cdot C_6H_5):CH\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus Terephthalaldehyd und ω-Cyan-acetophenon in Alkohol bei Gegenwart von Piperidin (KAUFFMANN, *B.* 50, 526). — Orangegelbe Krystalle (aus Anisol). F: 224°. Sehr wenig löslich.

m) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-36}O_6$.

6.7-Phthalyl-anthrachinon-carbonsäure-(1) $C_{23}H_{10}O_6 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Aus 6.7-Phthalyl-peribenzanthron durch Oxydation mit CrO_3 in heißer Schwefelsäure + Essigsäure (SCHOLL, SEER, *A.* 394, 158). — Gelbliche Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 338° (Zers.) bei raschem Erhitzen. Sehr wenig löslich in Eisessig, ziemlich leicht in Nitrobenzol. — Liefert bei der Sublimation „Dinaphthanthradichinon" (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 493). Färbt Baumwolle aus der Hydrosulfit-Küpe blau. Löslich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe. — Natriumsalz. Grüngelb.

n) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-38}O_6$.

1. **4.4'-Bis-[2-carboxy-benzoyl]-diphenyl** $C_{28}H_{18}O_6 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Diphenyl mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid auf 100° (SCHOLL, NEOVIUS, *B.* 44, 1086). — Wurde nicht rein erhalten. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° 4'-[Anthrachinonyl-(2)]-benzophenon-carbonsäure-(2) und 2.2'-Dianthrachinonyl.

2. **2.2'-Dimethyl-5.5'-bis-[2-carboxy-benzoyl]-diphenyl** $C_{30}H_{22}O_6 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid auf o.o-Ditolyl in siedendem Schwefelkohlenstoff; Reinigung über das Anilinsalz (SCHOLL, SEER, *B.* 44, 1097). — Krystalle (aus Xylol). F: ca. 95—100°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Benzol. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 130° oder mit Aluminiumchlorid auf 105—110° anscheinend 3.3'-Dimethyl-dianthrachinonyl-(2.2'). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

3. **Oxo-carbonsäuren** $C_{32}H_{26}O_6$.

1. *2.4.2'.4'-Tetramethyl-3.3'-bis-[2-carboxy-benzoyl]-diphenyl* $C_{32}H_{26}O_6 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.4.2'.4'-Tetramethyl-diphenyl beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff, neben anderen Verbindungen (SCHOLL, LIESE, MICHELSON, GRUNEWALD, *B.* 43, 515). — Krystalle (aus siedendem Nitrobenzol). F: 320°. Fast unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 80° 5.5'(?)-Disulfo-2.4.2'.4'-tetramethyl-3.3'-bis-[2-carboxy-benzoyl]-diphenyl. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe.

2. *2.4.2'.4'-Tetramethyl-5.5'-bis-[2-carboxy-benzoyl]-diphenyl* $C_{32}H_{26}O_6 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.4.2'.4'-Tetramethyl-diphenyl beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlen-

stoff, neben anderen Verbindungen (SCHOLL, LIESE, MICHELSON, GRUNEWALD, *B.* **43**, 515). — Prismatische Nadeln (aus Chloroform, Essigester + Ligroin oder Benzol + Aceton). F: 242°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester und Aceton, schwerer in Chloroform, unlöslich in Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. — Gibt mit konz. Schwefelsäure bei 100° 2.4.2'.4'-Tetramethyl-dianthrachinonyl-(1.1').

o) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-44}O_6$.

1-Methyl-7-isopropyl-9.10-bis-[benzoyl-carboxy-methylen]-9.10-dihydro-phenanthren $C_{36}H_{28}O_6 = C_{16}H_{16}\langle{C:C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H \atop C:C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H}$.

Diäthylester $C_{40}H_{36}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CO\cdot C_6H_5):C_{18}H_{16}:C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch längeres Erhitzen von Retenchinon und Benzoylessigester in Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure auf 45—50° (HEIDUSCHKA, KHUDADAD, *Ar.* **251**, 436). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). Sintert bei 226°; F: 235°. Ziemlich leicht löslich in heißem Benzol, sonst schwer löslich.

p) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-48}O_6$.

4.10-Oxalyl-dianthranyl-(9.9')-dicarbonsäure-(10'.x'), „**Bisanthrylacechinondicarbonsäure**" $C_{32}H_{16}O_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Dianthranyl, Oxalylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff, neben anderen Produkten (LIEBERMANN, KARDOS, MÜHLE, *B.* **48**, 1650). — Schokoladebraunes Pulver (aus Pyridin + Salzsäure). Unlöslich in heißem Eisessig. — $CaC_{32}H_{14}O_6$. In Wasser unlöslich.

OC—CO
$C_6H_4\langle C \rangle C_6H_3$
$C_6H_4\langle C \rangle C_6H_3\cdot CO_2H$
CO_2H

5. Oxo-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_7$.

1. Cyclopentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4) $C_8H_8O_7 = HO_2C\cdot HC\langle{CO\cdot CH\cdot CO_2H \atop CH_2\cdot CH\cdot CO_2H}$.

Triäthylester $C_{14}H_{20}O_7 = C_5H_5O(CO_2\cdot C_2H_5)_3$ *(S. 924)*. *B.* Aus Itaconsäurediäthylester und Natrium-malonsäurediäthylester in heißem Alkohol (HOPE, *Soc.* **101**, 904, 906). Aus Butan-tetracarbonsäure-(1.1.3.4)-tetraäthylester durch Erhitzen mit Natriumäthylat in Alkohol (HOPE, *Soc.* **101**, 904, 906). — Kp_{11}: 195—200° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen mit 8%iger Schwefelsäure Cyclopentanon-(3)-carbonsäure-(1). — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine intensive purpurrote Färbung.

2. Oxo-carbonsäuren $C_9H_{10}O_7$.

1. *1-Methyl-cyclopentanon-(2)-tricarbonsäure-(1.3.4)* $C_9H_{10}O_7 = {HO_2C\cdot HC—CO \atop HO_2C\cdot HC\cdot CH_2}\rangle C(CH_3)\cdot CO_2H$.

Triäthylester $C_{15}H_{22}O_7 = CH_3\cdot C_5H_4O(CO_2\cdot C_2H_5)_3$ *(S. 924)*. *B.* Aus Natrium-methylmalonsäurediäthylester und Itaconsäurediäthylester in Äther (HOPE, *Soc.* **101**, 897, 908). — Kp_{15}: 190—195°. — Liefert beim Erhitzen mit 8%iger Schwefelsäure 3-Methyl-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(1). — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine intensive rote Färbung.

2. ***1-Dicarboxyacetyl-cyclobutan-carbonsäure-(1)*** $C_9H_{10}O_7$ = $H_2C{<}{}^{CH_2}_{CH_2}{>}C(CO_2H)\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$.

β-Imino-β-[1-carboxy-cyclobutyl]-α-cyan-propionsäureäthylester $C_{11}H_{14}O_4N_2$ = $H_2C{<}{}^{CH_2}_{CH_2}{>}C(CO_2H)\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Aus β-Imino-β-[1-carbäthoxy-cyclobutyl]-α-cyan-propionsäureäthylester durch Einw. von heißer Kalilauge oder aus der niedrigerschmelzenden Form (s. u.) durch Kochen in alkal. Lösung (CAMPBELL, THORPE, *Soc.* **97**, 2423). — Prismen (aus Wasser). F: 156° (Zers.). — Liefert bei längerem Erhitzen β-Imino-β-cyclobutyl-α-cyan-propionsäureäthylester. Wird durch siedendes Wasser nicht angegriffen.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus β-Imino-β-[1-carbäthoxy-cyclobutyl]-α-cyan-propionsäureäthylester durch Schütteln mit kalter Kalilauge, neben geringen Mengen der höherschmelzenden Form (CAMPBELL, THORPE, *Soc.* **97**, 2422). — Nadeln (aus Wasser). F: 75°. — Liefert bei längerem Erhitzen für sich β-Imino-β-cyclobutyl-α-cyan-propionsäureäthylester. Wird durch Kochen mit Wasser zersetzt. Lagert sich beim Kochen in alkal. Lösung in die höherschmelzende Form (s. o.) um.

β-Imino-β-[1-carbäthoxy-cyclobutyl]-α-cyan-propionsäureäthylester $C_{13}H_{18}O_4N_2$ = $H_2C{<}{}^{CH_2}_{CH_2}{>}C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-cyanessigester und 1-Cyan-cyclobutan-carbonsäure-(1)-äthylester beim Erhitzen in Alkohol (CAMPBELL, THORPE, *Soc.* **97**, 2422). — Tafeln (aus Alkohol). F: 111°. — Liefert beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.1) und Malonsäure. Gibt bei der Einw. von Kalilauge die beiden Formen des β-Imino-β-[1-carboxy-cyclobutyl]-α-cyan-propionsäureäthylesters.

3. **1.1-Dimethyl-cyclopentanon-(4)-tricarbonsäure-(2.3.5)** $C_{10}H_{12}O_7$ = $HO_2C\cdot HC{<}{}^{C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CO_2H}_{CO\text{———}CH\cdot CO_2H}$.

Triäthylester $C_{16}H_{24}O_7 = (CH_3)_2C_5H_3O(CO_2\cdot C_2H_5)_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-äthylesters-(2) bezw. 1.1-Dimethyl-cyclopenten-(2)-on-(4)-tricarbonsäure-(2.3.5)-äthylesters-(3) durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig (TOIVONEN, *C.* **1923** I, 1357). — D_4^{20}: 1,1202. n_D^{20}: 1,4620. — Zersetzt sich bei der Destillation unter 16 mm Druck. — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine rotviolette Färbung.

4. **1.3.3-Trimethyl-cyclopentanon-(5)-tricarbonsäure-(1.2.4)** oder **1.2.2-Trimethyl-cyclopentanon-(5)-tricarbonsäure-(1.3.4)** $C_{11}H_{14}O_7$ = $HO_2C\cdot HC{<}{}^{C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CO_2H}_{CO\text{———}C(CH_3)\cdot CO_2H}$ oder $HO_2C\cdot(CH_3)C{<}{}^{C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CO_2H}_{CO\text{———}CH\cdot CO_2H}$.

Triäthylester $C_{17}H_{26}O_7 = (CH_3)_3C_5H_2O(CO_2\cdot C_2H_5)_3$. *B.* Durch Reduktion von 2.5.5-Trimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester bezw. 1.2.2-Trimethyl-cyclopenten-(3)-on-(5)-tricarbonsäure-(1.3.4)-triäthylester (TOIVONEN, *C.* **1923** I, 1358). — D_4^{20}: 1,1189. n_D^{20}: 1,4616. — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine tiefrote Färbung.

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_7$.

1. **Cyclopentanon-(2)-dioxalylsäure-(1.3)** $C_9H_8O_7$ = $\begin{matrix}HO_2C\cdot CO\cdot HC\cdot CO\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}{>}CH\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Diäthylester (s. u.) durch Erhitzen mit verd. Kalilauge (RUHEMANN, *Soc.* **101**, 1733). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). Wird bei 195° dunkel; F: 210° (Zers.).

Diäthylester $C_{13}H_{16}O_7 = C_5H_6O(CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Cyclopentanon und Oxalester bei Gegenwart von Natriumäthylat in Äther (RUHEMANN, *Soc.* **101**, 1732). — Tiefgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 114—115°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Äther. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine rotbraune Färbung.

2. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{10}O_7$.

1. ***Cyclohexen-(3)-on-(6)-dicarbonsäure-(1.3)-essigsäure-(2)*** oder ***Cyclohexen-(6)-on-(4)-dicarbonsäure-(1.5)-essigsäure-(2)*** $C_{10}H_{10}O_7$ = $H_2C<^{CH:C(CO_2H)}_{CO\cdot CH(CO_2H)}>CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $HO_2C\cdot HC<^{CO——CH_2}_{CH:C(CO_2H)}>CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Cyclohexen-(3)-on-(6)-[dicarbonsäure-(1.3)-monoäthylester]-essigsäure-(2) oder **Cyclohexen-(6)-on-(4)-[dicarbonsäure-(1.5)-monoäthylester]-essigsäure-(2)** $C_{12}H_{14}O_7 = C_6H_5O(CO_2H)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 925)*. Diese Konstitution kommt der im *Hptw. Bd. III, S. 861* als Monoäthylester der α-Glutaconyl-glutaconsäure aufgeführten Verbindung von BLAISE (*C. r.* **136**, 694; *Bl.* [3] **29**, 1032) zu (CURTIS, KENNER, *Soc.* **105**, 284, 290). — F: 167° (Zers.).

Cyclohexen-(3)-on-(6)-[dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester]-essigsäure-(2) oder **Cyclohexen-(6)-on-(4)-[dicarbonsäure-(1.5)-diäthylester]-essigsäure-(2)** $C_{14}H_{18}O_7 = C_6H_5O(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 925)*. Diese Konstitution kommt der im *Hptw. Bd. III, S. 861* als Diäthylester der α-Glutaconyl-glutaconsäure aufgeführten Verbindung von BLAISE (*C. r.* **136**, 693; *Bl.* [3] **29**, 1031) zu (CURTIS, KENNER, *Soc.* **105**, 284, 290). — F: 110—112°.

Cyclohexen-(3)-on-(6)-dicarbonsäure-(1.3)-essigsäure-(2)-triäthylester oder **Cyclohexen-(6)-on-(4)-dicarbonsäure-(1.5)-essigsäure-(2)-triäthylester** $C_{16}H_{22}O_7 = (C_2H_5\cdot O_2C)_2C_6H_5O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 926)*. Diese Konstitution kommt der im *Hptw. Bd. III, S. 861* als Triäthylester der α-Glutaconyl-glutaconsäure aufgeführten Verbindung von BLAISE (*C. r.* **136**, 693; *Bl.* [3] **29**, 1028) zu (CURTIS, KENNER, *Soc.* **105**, 288). — Liefert beim Kochen mit 10%iger Schwefelsäure Cyclohexanol-(6)-on-(3)-essigsäure-(1) (BL.; C., K.). Wird durch Alkalien in der Kälte zum Diäthylester (s. o.), in der Hitze zum Monoäthylester (s. o.) verseift (BL.; v. PECHMANN, BAUER, OBERMILLER, *B.* **37**, 2118; C., K.). Liefert beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat in Alkohol ein Pyrazolon-Derivat $C_{10}H_{14}O_3N_6$ (Syst. No. 3698) (C., K.). Einw. von Phenylhydrazin: BL.; C., K. — $Cu(C_{16}H_{21}O_7)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 145°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser.

2. ***5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)*** bezw. ***1.1-Dimethyl-cyclopenten-(2)-on-(4)-tricarbonsäure-(2.3.5)*** $C_{10}H_{10}O_7$ = $(CH_3)_2C<^{C(CO_2H)\cdot CH\cdot CO_2H}_{C(CO_2H)\cdot CO}$ bezw. $(CH_3)_2C<^{C(CO_2H):C\cdot CO_2H}_{CH(CO_2H)\cdot CO}$.

5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-äthylester-(2) bezw. **1.1-Dimethyl-cyclopenten-(2)-on-(4)-tricarbonsäure-(2.3.5)-äthylester-(3)** $C_{12}H_{14}O_7 = (CH_3)_2C_5HO(CO_2H)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 926)*. Zur Konstitution vgl. TOIVONEN, *C.* **1923** I, 1356. — *B.* Aus dem Diäthylester (s. u.) durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (TOI.). Zur Bildung aus dem Triäthylester (s. u.) vgl. TOI. — F: 161—162° (Zers.) (TOI.), 162° (Zers.) (INGOLD, THORPE, *Soc.* **115**, 383). — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt und nachfolgenden Behandeln mit Soda 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2) bezw. 1.1-Dimethyl-cyclopenten-(2)-on-(4)-dicarbonsäure-(2.3) (TOI.). Bei kurzem Erhitzen mit wenig Wasser auf 200° entsteht 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1) bezw. 1.1-Dimethyl-cyclopenten-(2)-on-(4)-carbonsäure-(2) (I., TH., *Soc.* **115**, 383). Verhalten gegen siedende alkoholische Kalilauge: I., TH., *Soc.* **115**, 367.

5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-diäthylester-(1.2) bezw. **1.1-Dimethyl-cyclopenten-(2)-on-(4)-tricarbonsäure-(2.3.5)-diäthylester-(2.3)** $C_{14}H_{18}O_7 = (CH_3)_2C_5HO(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CO_2H$ *(S. 926)*. Zur Konstitution vgl. TOIVONEN, *C.* **1923** I, 1356. — F: 75°. n_D^{20}: 1,5000 (unterkühlt). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig 1.1-Dimethyl-cyclopentanon-(4)-dicarbonsäure-(2.3)-diäthylester. — Gibt mit Eisenchlorid in Wasser eine blauviolette, in Alkohol eine rotviolette Färbung.

5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester bezw. **1.1-Dimethyl-cyclopenten-(2)-on-(4)-tricarbonsäure-(2.3.5)-triäthylester** $C_{16}H_{22}O_7 = (CH_3)_2C_5HO(CO_2\cdot C_2H_5)_3$ *(S. 926)*. Zur Konstitution vgl. TOIVONEN, *C.* **1923** I, 1356. — Dickes Öl. Kp_{14}: 200—212° (Zers.). Konstanten des nicht destillierten Esters: D_4^{20}: 1,1465; n_D^{20}: 1,4874. — Sodaalkalische Permanganat-Lösung wird rasch entfärbt. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine rote Färbung. — $NaC_{16}H_{21}O_7$. F: ca. 208°.

3. **2.5.5-Trimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)** oder **1.2.2-Trimethyl-cyclopenten-(3)-on-(5)-tricarbonsäure-(1.3.4)** $C_{11}H_{12}O_7 = (CH_3)_2C<^{C(CO_2H)\cdot C(CH_3)\cdot CO_2H}_{C(CO_2H)\cdot CO}$ oder $(CH_3)_2C<^{C(CO_2H)=\!=C\cdot CO_2H}_{C(CH_3)(CO_2H)\cdot CO}$.

Triäthylester $C_{17}H_{24}O_7 = (CH_3)_3C_5O(CO_2\cdot C_2H_5)_3$ *(S. 927)*. Zur Konstitution vgl.

TOIVONEN, *C.* **1923** I, 1356. — Kp_{14}: 205—208°. D_4^{20}: 1,1250. n_D^{20}: 1,4746. — Wird durch Permanganat in sodaalkalischer Lösung rasch angegriffen. Liefert bei der Reduktion 1.3.3-Trimethyl-cyclopentanon-(5)-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester oder 1.2.2-Trimethyl-cyclopentanon-(5)-tricarbonsäure-(1.3.4)-triäthylester.

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_7$.

1. 5.5-Pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4) bezw. 1.1-Pentamethylen-cyclopenten-(2)-on-(4)-tricarbonsäure-(2.3.5), „Cyclohexan-spiro-dicyclopentanon-tricarbonsäure" $C_{13}H_{14}O_7$ =

$H_2C<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C<\frac{C(CO_2H)\cdot CH\cdot CO_2H}{C(CO_2H)\cdot CO}$ bezw. $H_2C<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C<\frac{C(CO_2H):C\cdot CO_2H}{CH(CO_2H)\cdot CO}$.

5.5-Pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-äthylester-(4) bezw. 1.1-Pentamethylen-cyclopenten-(2)-on-(4)-tricarbonsäure-(2.3.5)-äthylester-(5) $C_{15}H_{18}O_7 = C_{10}H_{11}O(CO_2H)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. INGOLD, SEELEY, THORPE, *Soc.* **123**, 855. — *B.* Aus der Natriumverbindung des Triäthylesters (s. u.) oder der Kaliumverbindung des Diäthylesters (s. u.) durch kurzes Kochen mit alkoh. Kalilauge (INGOLD, THORPE, *Soc.* **115**, 360). Aus dem Triäthylester (s. u.) durch 1-stündiges Kochen mit 20%iger Salzsäure (I., TH.). — Nadeln (aus Wasser). F: 206° (Zers.). — Gibt bei kurzem Erhitzen mit Wasser auf 200° 5.5-Pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1) (I., TH., *Soc.* **115**, 363). Liefert beim Kochen mit 20%iger Salzsäure 5.5-Pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(2)-dicarbonsäure-(1.4)-äthylester-(1), 5.5-Pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2) und 5.5-Pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1) (I., TH., *Soc.* **115**, 361). Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge entsteht höherschmelzende 1-Cyclohexyl-cyclobutanol-(2)-on-(3)-dicarbonsäure-(1.2) (I., TH., *Soc.* **115**, 364, 367). Liefert beim Erhitzen mit Acetylchlorid im Rohr auf 100° das Anhydrid (Syst. No. 2621) (I., TH., *Soc.* **115**, 361). — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine blauviolette Färbung (I., TH., *Soc.* **115**, 361).

5.5-Pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-diäthylester-(2.4) bezw. 1.1-Pentamethylen-cyclopenten-(2)-on-(4)-tricarbonsäure-(2.3.5)-diäthylester-(3.5) $C_{17}H_{22}O_7 = C_{10}H_{11}O(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. INGOLD, SEELEY, THORPE, *Soc.* **123**, 855. — *B.* Aus dem Triäthylester (s. u.) durch 1-stündiges Kochen mit 20%iger Salzsäure (INGOLD, THORPE, *Soc.* **115**, 360). Die Kaliumverbindung entsteht aus der Natriumverbindung des Triäthylesters (s. u.) durch Einw. von kalter alkoholischer Kalilauge (I., TH., *Soc.* **115**, 359). — Zäher Niederschlag. Nicht unzersetzt destillierbar. — Liefert bei kurzem Erhitzen mit Wasser auf 200° 5.5-Pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1) (I., TH., *Soc.* **115**, 363); diese Verbindung entsteht auch neben 5.5-Pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2) bei 12-stündigem Kochen mit 20%iger Salzsäure (I., TH., *Soc.* **115**, 363). Bei kurzem Kochen der Kaliumverbindung mit alkoh. Kalilauge entsteht der Monoäthylester (s. o.). — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine violette Färbung. — $K_2C_{17}H_{20}O_7$. Gelbe Nadeln (aus Methanol). Unlöslich in Wasser.

5.5-Pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester bezw. 1.1-Pentamethylen-cyclopenten-(2)-on-(4)-tricarbonsäure-(2.3.5)-triäthylester $C_{19}H_{26}O_7 = C_{10}H_{11}O(CO_2\cdot C_2H_5)_3$. Zur Konstitution vgl. INGOLD, SEELEY, THORPE, *Soc.* **123**, 855. — *B.* Die Natriumverbindung bildet sich bei der Einw. von Malonsäurediäthylester und Natriumäthylat auf den neutralen bromierten Ester, der aus Cyclohexan-diessigsäure-(1.1) beim Erwärmen mit Brom und Phosphorpentabromid und nachfolgenden Behandeln des Reaktionsproduktes mit absol. Alkohol entsteht (INGOLD, THORPE, *Soc.* **115**, 357). — Krystalle (aus Äther). F: 46—47°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Kochen mit 20%iger Salzsäure den Diäthylester und den Monoäthylester, 5.5-Pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2), 5.5-Pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(2)-dicarbonsäure-(1.4)-äthylester-(1) und 5.5-Pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1) (I., TH., *Soc.* **115**, 361, 363). Die Natriumverbindung gibt bei der Einw. von kalter alkoholischer Kalilauge die Kaliumverbindung des Diäthylesters (s. o.) (I., TH., *Soc.* **115**, 359). Bei kurzem Kochen der Natriumverbindung mit alkoh. Kalilauge entsteht der Monoäthylester (s. o.) (I., TH., *Soc.* **115**, 360), bei längerem Kochen höherschmelzende 1-Cyclohexyl-cyclobutanol-(2)-on-(3)-dicarbonsäure-(1.2) (I., TH., *Soc.* **115**, 364). Die Natriumverbindung liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid und absol. Alkohol im Rohr auf 100° den Triäthylester der 2-Methyl-5.5-pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4) oder 2-Methyl-1.1-pentamethylen-

cyclopenten-(4)-on-(3)-tricarbonsäure-(2.4.5) (I., TH., *Soc.* 115, 368). — Gibt mit $FeCl_3$ eine rote Färbung. — $NaC_{19}H_{23}O_7$. Hellgelb, unlöslich.

2. **2-Methyl-5.5-pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4) oder 2-Methyl-1.1-pentamethylen-cyclopenten-(4)-on-(3)-tricarbonsäure-(2.4.5)**, „Cyclohexan-spiro-methyl-dicyclopentanon-tricarbonsäure" $C_{14}H_{16}O_7 = H_2C{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}C{<}{C(CO_2H)\cdot C(CH_3)\cdot CO_2H \atop C(CO_2H)\cdot CO}$ oder

$H_2C{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}C{<}{C(CO_2H){=}C\cdot CO_2H \atop C(CH_3)(CO_2H)\cdot CO}$.

Triäthylester $C_{20}H_{28}O_7 = C_{11}H_{13}O(CO_2\cdot C_2H_5)_3$. Zur Konstitution vgl. INGOLD, SEELEY, THORPE, *Soc.* 123, 855. — *B.* Aus der Natriumverbindung des 5.5-Pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylesters durch Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid und absol. Alkohol im Rohr auf 100° (INGOLD, THORPE, *Soc.* 115, 368). — Öl. Konnte nicht rein erhalten werden. Zersetzt sich bei der Destillation unter vermindertem Druck. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge und nachfolgenden Ansäuern höherschmelzende 4-Methyl-1-cyclohexyl-cyclobutanol-(2)-on-(3)-dicarbonsäure-(1.2) und α-Methyl-β-cyclohexyl-γ-carboxy-paraconsäure vom Schmelzpunkt 172° (Syst. No. 2621).

d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_7$.

1. **2.6-Dicarboxy-benzoylameisensäure, 2.6-Dicarboxy-phenylglyoxylsäure, Phenylglyoxylsäure-dicarbonsäure-(2.6)** $C_{10}H_6O_7$, s. nebenstehende Formel (*S. 927*). *B.* Aus Tribenzoylenbenzoltricarbonsäure (S. 455) beim Erhitzen mit 6 Mol $KMnO_4$ in verd. Natronlauge (DZIEWOŃSKI, *B.* 46, 2160).

CO_2H / $\cdot CO\cdot CO_2H$ / $\cdot CO_2H$

2. **Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_8O_7$.**

1. ***Benzoylmethantricarbonsäure, Acetophenon-ω.ω.ω-tricarbonsäure*** $C_{11}H_8O_7 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CO_2H)_3$.

Triäthylester $C_{17}H_{20}O_7 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_3$. *B.* Aus Natrium-methantricarbonsäuretriäthylester beim Erwärmen mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (SCHOLL, EGERER, *A.* 397, 360). — Dickes Öl von schwach aromatischem Geruch. Kp_{14}: 214°. — Einw. von Natriumäthylat in Alkohol: SCH., E.

2. ***2-Carboxy-benzoylmalonsäure, Benzoylmalonsäure-o-carbonsäure, Acetophenon-2.ω.ω-tricarbonsäure*** $C_{11}H_8O_7 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$.

2-Cyan-benzoylcyanessigsäureäthylester $C_{13}H_{10}O_3N_2 = NC\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Cyan-benzoylchlorid und Natriumcyanessigester in Benzol, anfangs in der Kälte, dann in der Wärme (SCHEIBER, HAUN, *B.* 47, 3331). — Krystalle (aus Benzol und Ligroin). F: 115—116°. — Wird durch Alkohol zersetzt. Liefert ein bei 198° schmelzendes Phenylhydrazon. — Gibt mit $FeCl_3$ eine rote Färbung.

3. **α'-Oxo-α-[4-carboxymethyl-phenyl]-bernsteinsäure, [4-Carboxymethyl-phenyl]-oxalessigsäure** $C_{12}H_{10}O_7 = HO_2C\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH(CO_2H)\cdot CO\cdot CO_2H$.

[4-Cyanmethyl-phenyl]-cyanbrenztraubensäureäthylester, p-Xylylencyanid-oxalsäureäthylester $C_{14}H_{12}O_3N_2 = NC\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Xylylendicyanid in Benzol beim Behandeln mit einer Lösung von Oxalsäurediäthylester und Natriumäthylat in Äther (WISLICENUS, PENNDORF, *B.* 43, 1839). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 135—136°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge Kaliumoxalat und p-Xylylendicyanid. Beim Kochen mit 25%iger Schwefelsäure entsteht p-Phenylen-essigsäure-brenztraubensäure. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die wäßrig-alkoholische Lösung erhält man 2.4.5-Trioxo-3-[4-carbäthoxymethyl-phenyl]-pyrrolidin. Liefert mit Benzoylchlorid in Pyridin α-Benzoyloxy-4-cyanmethyl-β-cyan-zimtsäureäthylester (S. 287). — Gibt mit $FeCl_3$ eine schwarzgrüne Färbung. Liefert eine braune Kupferverbindung.

4. α-[3-Dicarboxymethyl-phenyl]-acetessigsäure, Phenylen-(1.3)-malonsäure-acetessigsäure $C_{15}H_{12}O_7 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot CH(CO_2H)_2$.

4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)-malonsäure-acetessigsäure-triäthylester $C_{19}H_{22}O_{11}N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 5-Chlor-2.4-dinitro-phenylmalonsäurediäthylester beim Behandeln mit Natrium-acetessigester oder aus α-[5-Chlor-2.4-dinitro-phenyl]-acetessigsäureäthylester beim Behandeln mit Natrium-malonester (BORSCHE, BAHR, *A.* **402**, 108). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 76°. — Beim Zusatz von Wasser zu der Lösung in konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad entsteht 4.6-Dinitro-3-acetonyl-phenylessigsäure; wird Wasser zu der Lösung in Schwefelsäure in der Kälte hinzugefügt, so entsteht 4.6-Dinitro-3-acetonyl-phenylessigsäureäthylester.

e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_7$.

β-[2.4-Dimethyl-3.5-dicarboxy-phenyl]-α-acetyl-crotonsäure, β.2.4-Trimethyl-α-acetyl-3.5-dicarboxy-zimtsäure $C_{16}H_{16}O_7$, s. nebenstehende Formel.

$$CH_3 \cdot C_6H(CO_2H)(CO_2H)(CH_3) \cdot C(CH_3){:}C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$$

6-Chlor-β.2.4-trimethyl-α-acetyl-3.5-dicarbäthoxy-zimtsäureäthylester $C_{22}H_{27}O_7Cl = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2(CH_3)_2C_6Cl \cdot C(CH_3){:}C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4.5.7-Trimethyl-3-acetyl-cumarin-dicarbonsäure-(6.8)-diäthylester durch Einw. von Phosphorpentachlorid in heißem Phosphoroxychlorid und Behandlung des durch Äther aus der Lösung gefällten Niederschlags mit Alkohol (JORDAN, THORPE, *Soc.* **107**, 402). — Gelbes Öl. Zersetzt sich bei der Destillation. — Bei Einw. von Alkalien entsteht 6-Oxy-β.2.4-trimethyl-α-acetyl-3.5-dicarbäthoxy-zimtsäure.

f) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_7$.

α.α-Bis-[d-campheryliden-(3)-acetyl]-acetessigsäure $C_{28}H_{34}O_7$, s. nebenstehende Formel.

$$\left[\begin{matrix} H_2C - C(CH_3) - CO \\ | \quad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C - CH - C{:}CH \cdot CO \end{matrix}\right]_2 C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$$

Äthylester $C_{30}H_{38}O_7 = \left(C_8H_{14}\left<\begin{matrix}CO \\ C{:}CH \cdot CO\end{matrix}\right.\right)_2 C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus d-Campheryliden-(3)-essigsäurechlorid und Natriumacetessigester in Äther (RUPE, WERDER, TAKAGI, *Helv.* **1**, 329). — Nadeln (aus Alkohol). F: 149—150°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und Benzin. — Liefert beim Erhitzen mit Schwefelsäure in Eisessig d-Campheryliden-(3)-aceton.

g) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_7$.

α.γ.ε-Trioxo-α.ε-diphenyl-pentan-β.δ-dicarbonsäure, β-Oxo-α.γ-dibenzoyl-propan-α.γ-dicarbonsäure, α.α'-Dibenzoyl-aceton-α.α'-dicarbonsäure $C_{19}H_{14}O_7 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Aceton-α.α'-dicarbonsäure und Benzoesäureanhydrid oder Benzoylchlorid (HALE, *Am. Soc.* **33**, 1132). — Blättchen (aus Benzol). F: 162° (korr.) (unter geringer Zers.). Löslich in kaltem Aceton und Essigester, ziemlich löslich in heißem Chloroform, Eisessig, Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von Benzoesäure. Liefert beim Behandeln mit schwachen Alkalien Benzoesäure und Aceton-α.α'-dicarbonsäure. Beim Erhitzen mit Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure entsteht Dehydracetcarbonsäure (Syst. No. 2621); reagiert analog mit Propionsäureanhydrid.

Diäthylester $C_{23}H_{22}O_7 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Suspension von α.α'-Dibenzoyl-aceton-α.α'-dicarbonsäure in der Kälte (HALE, *Am. Soc.* **33**, 1133). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 70,5° (korr.). Sehr leicht löslich in Eisessig, Essigester, Aceton, Alkohol, Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in heißem Ligroin, fast unlöslich in Wasser. — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Bildung von Benzoesäure.

h) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-38}O_7$.

2-[2-Carboxy-phenacyl]-2-[indandion-(1.3)-yl-(2)]-indandion-(1.3), „Bis-indandionacetophenon-o-carbonsäure" $C_{27}H_{16}O_7$ = $C_6H_4<\frac{CO}{CO}>C(CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot CH<\frac{CO}{CO}>C_6H_4$. *B.* Aus 2.2-Bis-[2-carboxy-phenacyl]-indandion-(1.3) beim Erhitzen mit Eisessig sowie beim Schmelzen (HANTZSCH, FISCHER, *A.* **392**, 338). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 178°. — Beim Zusatz von Wasser zu der Lösung in konz. Schwefelsäure erhält man Trisindandion. Liefert beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung sowie beim Kochen mit Alkohol Nadeln vom Schmelzpunkt 232—234° und andere Produkte. — Löst sich in indifferenten Lösungsmitteln mit gelber Farbe, die beim Kochen in Orange übergeht. Orangefarben sind auch die Lösungen in Alkalien. — $(NH_4)_2C_{27}H_{14}O_7$. Orangefarben.

6. Oxo-carbonsäuren mit 8 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_8$.

Cyclopentandion-(4.5)-tricarbonsäure-(1.2.3) $C_8H_6O_8$ = $\begin{matrix}OC\cdot CH(CO_2H)\\ OC\cdot CH(CO_2H)\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$.

Triäthylester $C_{14}H_{18}O_8 = C_5H_3O_2(CO_2\cdot C_2H_5)_3$ *(S. 934)*. *B.* Zur Bildung aus Oxalester und Tricarballylsäuretriäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat vgl. GAULT, *C. r.* **150**, 1341. — F: 127°. — Liefert mit verd. Salzsäure bei kürzerem Erhitzen Cyclopentandion-(3.4)-dicarbonsäure-(1.2)-monoäthylester, bei längerem Erhitzen Cyclopentandion-(2.3 oder 3.4)-carbonsäure-(1). Verhält sich bei der Titration gegen Phenolphthalein wie eine zweibasische Säure (G., *C. r.* **150**, 1609). Liefert ein Bis-phenylhydrazon sowie ein Disemicarbazon. — Gibt mit $FeCl_3$ eine violettrote Färbung.

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_8$.

Bis-[d-campheryliden-(3)-acetyl]-malonsäure $C_{27}H_{32}O_8$, s. nebenstehende Formel.

$$\left[\begin{matrix}H_2C-C(CH_3)-CO\\ \quad C(CH_3)_2\\ H_2C-CH-C:CH\cdot CO\end{matrix}\right]_2C(CO_2H)_2.$$

Diäthylester $C_{31}H_{40}O_8 = \left(C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ C:CH\cdot CO\end{matrix}\right)_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus d-Campheryliden-(3)-essigsäurechlorid beim Behandeln mit Natrium-malonester in Äther (RUPE, WERDER, TAKAGI, *Helv.* **1**, 328). — Gelbliche Krystalle (aus Benzin). F: 90—91°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig, ziemlich schwer löslich in kaltem Benzin. — Liefert beim Kochen mit Eisessig und 30%iger Schwefelsäure d-Campheryliden-(3)-aceton, d-Campheryliden-(3)-essigsäure und δ-Oxo-β-methyl-α.ε-di-[d-campheryliden-(3)]-β-amylen.

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_8$.

Diacetyl-bis-[2-carboxy-benzoyl]-methan, Bis-[2-carboxy-benzoyl]-acetylaceton $C_{21}H_{16}O_8 = (HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO)_2C(CO\cdot CH_3)_2$.

Diacetyl-bis-[2-cyan-benzoyl]-methan, Bis-[2-cyan-benzoyl]-acetylaceton $C_{21}H_{14}O_4N_2 = (NC\cdot C_6H_4\cdot CO)_2C(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus o-Cyan-benzoylchlorid und Natriumacetylaceton in Benzol oder Äther (SCHEIBER, HAUN, *B.* **47**, 3332). — Krystalle (aus Alkohol). F: 139—140°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Löst sich langsam in Natronlauge. — Liefert beim Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung o-Cyan-benzoesäure, o-Cyanbenzoylaceton und 2-Acetyl-indandion-(1.3)-imid-(1).

d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-36}O_8$.

2.2-Bis-[2-carboxy-phenacyl]-indandion-(1.3), „Indandion-bis-acetophenon-o-dicarbonsäure" $C_{27}H_{18}O_8 = C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C(CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus Trisindandion bei Einw. von wäßr. Alkali unter Ausschluß von Luft (HANTZSCH, FISCHER, *A.* **392**, 337). — Nadeln (aus Alkohol). Enthält 1 Mol Krystallalkohol. Die alkoholhaltige Substanz schmilzt, rasch erhitzt, zwischen 85° und 87° unter Gelbfärbung; bei langsamem Erhitzen auf etwa 80° entweicht der Alkohol; die alkoholfreie Säure schmilzt unscharf bei 145—147°. — Beim Schmelzen des alkoholfreien Produktes oder beim Erhitzen des alkoholhaltigen Produktes mit Eisessig entsteht 2-[2-Carboxy-phenacyl]-2-[indandion-(1.3)-yl-(2)]-indandion-(1.3); verhält sich im übrigen wie letztere Verbindung (S. 453).

e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-46}O_8$.

Dianthrachinonyl-(1.1')-dicarbonsäure-(2.2') $C_{30}H_{14}O_8 = [C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_2(CO_2H)—]_2$ *(S. 937). B.* Aus 1-Jod-anthrachinon-carbonsäure-(2) beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 265° (SCHOLL, *M.* **34**, 1024). — Krystalle (aus Xylol). — $CaC_{30}H_{12}O_8$ (bei 120°).

7. Oxo-carbonsäuren mit 9 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_9$.

Cyclohexanon-(4)-tetracarbonsäure-(1.1.3.5) $C_{10}H_{10}O_9 = OC{<}{CH(CO_2H) \cdot CH_2 \atop CH(CO_2H) \cdot CH_2}{>}C(CO_2H)_2$.

Tetramethylester $C_{14}H_{18}O_9 = C_6H_6O(CO_2 \cdot CH_3)_4$. *B.* Aus Pentan-hexacarbonsäure-(1.1.3.3.5.5)-hexamethylester beim Erhitzen mit Natriummethylat in absol. Methanol (MEERWEIN, SCHÜRMANN, *A.* **398**, 218). — Prismen (aus Methanol). F: 121—122°. Sehr wenig löslich in Äther, leicht in Benzol, Chloroform und Aceton. Leicht löslich in wäßr. Alkalien, unlöslich in Alkalicarbonatlösungen. — Liefert beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 200° Cyclohexanon-(4)-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylester. Wird durch wäßr. Alkalien leicht verseift. Beim Lösen in alkoh. Natriummethylat-Lösung und Zufügen von verd. Schwefelsäure scheidet sich die Enolform als dickflüssiges, in Äther leicht lösliches Öl ab; aus der äther. Lösung fällt die Ketoform bald wieder aus. Beim Erwärmen mit Methylenmalonsäuredimethylester und Natriummethylat in Methanol entsteht Bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(2.6)-tetracarbonsäure-(1.3.5.7)-tetramethylester. — Die durch Erwärmen bereitete alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid sofort rotviolett; beim Lösen der Substanz in Chloroform und Zufügen von Alkohol und Eisenchlorid tritt diese Färbung erst nach kurzer Zeit auf.

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_9$.

α-Oxo-diphenylmethan-tetracarbonsäure-(2.4.2'.4'), Benzophenon-tetracarbonsäure-(2.4.2'.4') $C_{17}H_{10}O_9 = (HO_2C)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Aus Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-keton durch aufeinanderfolgende Oxydation mit verd. Salpetersäure und alkal. Kaliumpermanganat-Lösung (MILLS, *Pr. Cambridge Soc.* **18** [1915], 149). — Geht beim Erwärmen mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbad in das Lacton (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2898) über. Liefert bei der Reduktion mit Zink und Ammoniak Benzhydrol-tetracarbonsäure-(2.4.2'.4').

[Formel: $HO_2C \cdot C_6H_3$ und $C_6H_3 \cdot CO_2H$ an C gebunden, mit CO—O und O—CO Lactonbrücken]

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-48}O_9$.

Tribenzoylenbenzoltricarbonsäure $C_{30}H_{12}O_9$, s. nebenstehende Formel[1]). *B.* Aus Dekacyclen bei der Oxydation mit $Na_2Cr_2O_7$ in schwefelsaurer Lösung (DZIEWOŃSKI, *B.* **46**, 2158). — Mikrokrystalline gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Ist bei 360° noch nicht geschmolzen. Sehr wenig löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln, ziemlich leicht löslich in siedendem Nitrobenzol. — Entwickelt bei starkem Erhitzen gelbe Dämpfe. Beim Erhitzen des Calciumsalzes in Gegenwart von Calciumhydroxyd entsteht Tribenzoylenbenzol. Liefert bei kürzerem Erhitzen mit etwa 2 Tln. Kaliumpermanganat in verd. Natronlauge Phenylglyoxylsäure-dicarbonsäure-(2.6), bei längerem Erhitzen mit einer größeren Menge Kaliumpermanganat in verd. Natronlauge Hemimellitsäure; als Nebenprodukt bei der Oxydation entsteht eine hochschmelzende orangegelbe Substanz. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner, in Natriumbisulfit-Lösung mit gelber Farbe. — $Ag_3C_{30}H_9O_9$. Brauner Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser. — $Ba_3(C_{30}H_9O_9)_2$. Rotbraunes Pulver. Schwer löslich in Wasser.

8. Oxo-carbonsäuren mit 10 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_{10}$.

Cyclobutandion-(2.4)-tetracarbonsäure-(1.1.3.3) $C_8H_4O_{10}$ = $(HO_2C)_2C<^{CO}_{CO}>C(CO_2H)_2$.

Tetraäthylester, dimerer Ketendicarbonsäurediäthylester $C_{16}H_{20}O_{10}$ = $(C_2H_5\cdot O_2C)_2C<^{CO}_{CO}>C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Vgl. darüber den Artikel Ketendicarbonsäurediäthylester Ergw. Bd. III/IV, S. 286).

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_{10}$.

Bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(2.6)-tetracarbonsäure-(1.3.5.7) $C_{13}H_{12}O_{10}$, s. nebenstehende Formel.

H₂C—C(CO₂H)·CO / HO₂C·HC CH₂ CH·CO₂H / OC—C(CO₂H)·CH₂

3.7-Dimethylester $C_{15}H_{16}O_{10}$ = $C_9H_8O_2(CO_2H)_2(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Tetramethylester (s. u.) beim Erhitzen mit 2 Tln. $Ba(OH)_2 + 8H_2O$ in 10 Tln. Wasser auf 105° (MEERWEIN, SCHÜRMANN, *A.* **398**, 232). — Prismen oder Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 205° bis 207° (Zers.). Leicht löslich in heißem Eisessig und Alkohol, schwer in Äther, Benzol, Toluol und Petroläther, unlöslich in Chloroform. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(2.6)-dicarbonsäure-(3.7)-dimethylester. Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 200° entsteht Bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(2.6). — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung.

Tetramethylester $C_{17}H_{20}O_{10}$ = $C_9H_8O_2(CO_2\cdot CH_3)_4$. *B.* Aus Malonsäuredimethylester und Formaldehydlösung beim Versetzen mit Piperidin und Alkohol bei 0°, Aufbewahren des Reaktionsgemisches während mehrerer Tage anfangs bei 0°, dann bei 35—40° und Erwärmen des so erhaltenen Produktes mit Natriummethylat in Methanol auf dem Wasserbad (MEERWEIN, SCHÜRMANN, *A.* **398**, 223; M., D. R. P. 277467; *C.* **1914** II, 740; *Frdl.* **12**, 896). Beim Erwärmen von Malonsäuredimethylester und Methylenjodid mit Natriummethylat in Methanol (M., SCH., *A.* **398**, 225). Neben anderen Produkten beim Erwärmen von Pentan-hexacarbonsäure-(1.1.3.3.5.5)-hexamethylester mit Natriummethylat in Methanol (M., SCH., *A.* **398**, 218). Aus Cyclohexanon-(4)-tetracarbonsäure-(1.1.3.5)-tetra-

---

[1]) Zur Konstitution vgl. auch die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] erschienene Arbeit von DZIEWOŃSKI, PODGÓRSKA, *C.* **1923** I, 525.

methylester und Methylenmalonsäuredimethylester beim Erhitzen mit Natriummethylat in Methanol (M., SCH., *A.* **398**, 226). — Prismen (aus Methanol). F: 163—164°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Benzol, Eisessig, Essigester, heißem Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in kaltem Methanol, fast unlöslich in Äther und Petroläther. Leicht löslich in Alkalien, schwer löslich in Alkalicarbonat-Lösungen. — Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 170—180° entsteht Bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(2.6)-dicarbonsäure-(1.5)-dimethylester (M., SCH., *A.* **398**, 229). Liefert beim Kochen mit Salzsäure Bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(2.6) (M., SCH., *A.* **398**, 235). Beim Erwärmen mit Barytwasser auf 105° erhält man Bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(2.6)-tetracarbonsäure-(1.3.5.7)-dimethylester-(3.7) (M., SCH., *A.* **398**, 232). Liefert beim Erhitzen des Kupfersalzes sowie beim Behandeln des Natriumsalzes mit Brom Blättchen vom Schmelzpunkt 245—246° (M., SCH., *A.* **398**, 228). Liefert mit Eisenchlorid in Alkohol eine intensiv rotviolette Färbung (M., SCH., *A.* **398**, 228). — $Na_2C_{17}H_{18}O_{10}$. Krystallines hygroskopisches Pulver (M., SCH., *A.* **398**, 229). — **Kupfersalz.** Hellgrüne Krystalle (aus Chloroform und Petroläther) (M., SCH., *A.* **398**, 228).

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_{10}$.

Cyclohexadien-(1.4)-dion-(3.6)-dimalonsäure-(1.4), Chinon-dimalonsäure-(2.5) $C_{12}H_8O_{10} = (HO_2C)_2CH\cdot C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH}{CH\cdot CO}}{>}C\cdot CH(CO_2H)_2$.

3.6-Dibrom-chinon-dimalonsäure-(2.5)-tetraäthylester $C_{20}H_{22}O_{10}Br_2 = C_6O_2Br_2[CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus 3.6-Dibrom-2.5-diphenoxy-benzochinon-(1.4) beim Behandeln mit Natrium-malonester in Alkohol und Zersetzen des entstandenen blauen Natriumsalzes mit verd. Schwefelsäure (JACKSON, BOLTON, *Am. Soc.* **36**, 1481). — Gelbe Nadeln. (aus 50%igem Alkohol). F: 109° (unkorr.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Wird durch Mineralsäuren zersetzt. Beim Erwärmen mit Brom in Alkohol entsteht 3.6-Dibrom-chinon-bis-brommalonsäure-(2.5)-tetraäthylester. Bei Einw. von Phenylhydrazin in Toluol bildet sich 3.6-Dibrom-hydrochinon-dimalonsäure-(2.5)-tetraäthylester. — Löst sich in Natronlauge mit blauer Farbe, die bald in Dunkelrot umschlägt. Liefert mit Anilin eine dunkelpurpurfarbene, mit Dimethylanilin eine tiefblaue Lösung.

3.6-Dibrom-chinon-bis-brommalonsäure-(2.5)-tetraäthylester $C_{20}H_{20}O_{10}Br_4 = C_6O_2Br_2[CBr(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Durch Erwärmen von 3.6-Dibrom-chinon-dimalonsäure-(2.5)-tetraäthylester mit Brom in Alkohol auf dem Wasserbad (JACKSON, BOLTON, *Am. Soc.* **36**, 1482). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 172° (unkorr.). Löslich in Aceton, Chloroform, Essigester, Benzol und heißem Alkohol, sehr wenig löslich in Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Eisessig und Toluol. — Die Krystalle werden im Sonnenlicht grünlichgelb. Mit verd. Natronlauge entsteht eine rötlichbraune Lösung, die mit Säuren keine Fällung gibt. Beim Erwärmen mit Anilin in Alkohol bildet sich eine purpurrote, halogenfreie Substanz vom Schmelzpunkt 175—180° (Zers.).

3.6-Dijod-chinon-dimalonsäure-(2.5)-tetraäthylester $C_{20}H_{22}O_{10}I_2 = C_6O_2I_2[CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Man behandelt 3.6-Dijod-2.5-diphenoxy-benzochinon-(1.4) mit Natrium-malonester in absol. Alkohol und zersetzt das entstandene blaue Natriumsalz durch Säure (JACKSON, BOLTON, *Am. Soc.* **36**, 1480). In geringer Menge aus Jodanil und Natrium-malonester (J., B.). — Gelbe Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 138° (unkorr.). Löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, Eisessig, Benzol und Toluol. — Wird durch konz. Schwefelsäure oder Salzsäure zersetzt. — **Natriumsalz.** Blauer Niederschlag. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln.

d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_{10}$.

Phthalyldimalonsäure $C_{14}H_{10}O_{10} = C_6H_4[CO\cdot CH(CO_2H)_2]_2$.

Tetraäthylester $C_{22}H_{26}O_{10} = C_6H_4[CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$. Diese Konstitution wird dem unter der Formel $C_6H_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C[CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2(?)}{CO}}{>}O$ (Syst. No. 2622) registrierten **Phthalyldimalonsäure-tetraäthylester** zugeschrieben (SCHEIBER, *A.* **389**, 126, 140; vgl. a. SCH., HOPFER, *B.* **53**, 898).

e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_{10}$.

Anthrachinon-tetracarbonsäure-(1.3.5.7) $C_{18}H_8O_{10} = (HO_2C)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Aus 1.3.5.7-Tetramethyl-anthrachinon beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,1) auf 190—210° (SEER, *M.* **33**, 42). — Amorph. F: oberhalb 300°. — Die blaßgelbe Lösung des Natriumsalzes wird durch alkal. Hydrosulfit-Lösung intensiv rotviolett.

K. Oxy-oxo-carbonsäuren.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

Cyclohexanol-(6)-on-(3)-essigsäure-(1) $C_8H_{12}O_4 = H_2C<\begin{smallmatrix}CO——CH_2\\CH_2\cdot CH(OH)\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Diese Konstitution kommt der im *Hptw. Bd. III, S. 861* beschriebenen Verbindung $C_8H_{12}O_4$ von BLAISE (*C. r.* **136**, 693; *Bl.* [3] **29**, 1031) zu (CURTIS, KENNER, *Soc.* **105**, 286). — Verliert leicht 1 Mol Wasser unter Bildung des Lactons (Syst. No. 2476) (BL.; C., K.).

b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_4$.

1. **1-Methyl-3-[oxy-carboxy-methylen]-cyclohexanon-(2), α-Oxy-2-oxo-3-methyl-cyclohexylidenessigsäure** $C_9H_{12}O_4 = CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CO\cdot C:C(OH)\cdot CO_2H\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH_2$ ist desmotrop mit 2-Oxo-3-methyl-cyclohexylglyoxylsäure (*Hptw. Bd. X, S. 794*).

α-Methoxy-2-oxo-3-methyl-cyclohexylidenessigsäure $C_{10}H_{14}O_4 = C_6H_7O(CH_3):C(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Lacton der Enolform (Lacton der 2-Oxy-α-methoxy-3-methyl-cyclohexen-(2)-ylidenessigsäure, Syst. No. 2509) beim Erwärmen mit der berechneten Menge Kalilauge (KOETZ, MEYER, *J. pr.* [2] **88**, 270). — F: 139°. — $AgC_{10}H_{13}O_4$.

2. **1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2)-glykolsäure-(3), [d-Campheryl-(3)]-glykolsäure** $C_{12}H_{18}O_4$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{array}{l} H_2C—C(CH_3)—CO \\ \quad|\quad C(CH_3)_2 \quad| \\ H_2C—CH——CH\cdot CH(OH)\cdot CO_2H \end{array}$$

Nitril, 3-[Oxy-cyan-methyl]-d-campher $C_{12}H_{17}O_2N = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\CH\cdot CH(OH)\cdot CN\end{smallmatrix}$ (*S. 947*). *B.* Man löst 3-Oxymethylen-d-campher in wasserfreier Blausäure auf, fügt wenig KCN hinzu und gießt das Reaktionsgemisch auf Eis (RUPE, WERDER, TAKAGI, *Helv.* **1**, 321). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 119—120°. — Wird durch Eisessig und rauchende Salzsäure beim Erhitzen im Rohr auf 120° (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, *A.* **281**, 389) oder besser beim Erwärmen am Rückflußkühler (R., W., T.) in [d-Campheryliden-(3)]-essigsäure übergeführt.

3. **1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(3)-on-(2)-[β-propionsäure]-(3), d-Camphanol-(3)-on-(2)-[β-propionsäure]-(3)** $C_{13}H_{20}O_4$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{array}{l} H_2C—C(CH_3)—CO \\ \quad|\quad C(CH_3)_2 \quad| \\ H_2C—CH——C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H \end{array}$$

B. Das Lacton (Syst. No. 2477) entsteht aus β-[d-Campheryliden-(3)]-propionsäure bezw. deren Äthylester oder aus dem Lacton der 2-Oxy-bornylen-[β-acrylsäure]-(3) (Syst. No. 2463) beim Behandeln mit konz. Alkalilauge und Ansäuern (RUPE, BURCKHARDT, *B.* **49**, 2557, 2560). — $AgC_{13}H_{19}O_4$. Lichtempfindlich. — $Ba(C_{13}H_{19}O_4)_2$. Krystalline Schuppen.

4. Tetrahydrosantoninsäuren, Santonansäuren $C_{15}H_{24}O_4$, s. nebenstehende Formel[1]).

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\quad CH_3 \\ H_2C—CH_2—\overset{|}{C}—CH_2—CH_2 \\ OC\diagdown CH(CH_3)\diagup CH\diagdown CH(OH)\diagup CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H \end{array}$$

a) *α-Santonansäure* $C_{15}H_{24}O_4$. *B.* Aus Santoninsäure beim Behandeln der neutralisierten wäßrigen Lösung mit Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium, neben β-Santonansäure (Wienhaus, v. Oettingen, *A.* **397**, 237). Aus α-Santonan (Syst. No. 2477) beim Erwärmen mit Natronlauge oder Sodalösung und Ansäuern in der Kälte (W., v. Oe., *A.* **397**, 240). — Krystalle mit $1 H_2O$ (aus feuchtem Äther). Sintert von 85° an und schmilzt um 115° (unter Lactonbildung). $[\alpha]_D^{20}$: +20,0° (in Methanol; p = 3,03). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther. Leicht löslich in Alkalilaugen. — Geht in äther. Lösung allmählich in α-Santonan über. Geschwindigkeit der Bildung von α-Santonan beim Ansäuern wäßr. Lösungen von α-santonansaurem Natrium: W., v. Oe. — Natriumsalz. Nadeln oder Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — Silbersalz. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

b) *β-Santonansäure* $C_{15}H_{24}O_4$. *B.* Aus santoninsaurem Natrium durch Einw. von Wasserstoff in Wasser bei Gegenwart von Platinschwarz (Cusmano, *R. A. L.* [5] **22** I, 508) oder von kolloidalem Palladium (Wienhaus, v. Oettingen, *A.* **397**, 238). Aus β-Santonan (Syst. No. 2477) beim Erwärmen mit Natronlauge und Ansäuern (W., v. Oe., *A.* **397**, 241). Aus Dihydrosantonin (Syst. No. 2478) durch Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz (C., *A.* **400**, 336). — Krystalle (aus Wasser), Tafeln (aus Methanol). F: ca. 190° (C., *R. A. L.* [5] **22** I, 508), 192°, bei raschem Erhitzen um 200° (W., v. Oe.) unter Lactonbildung. $[\alpha]_D^{18}$: +2,2° (in Methanol; p = 4,7) (W., v. Oe.). Leicht löslich in Äther und Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Wasser; löslich in Sodalösung (C.). — Geschwindigkeit der Bildung von β-Santonan beim Ansäuern wäßr. Lösungen von β-santonansaurem Natrium: W., v. Oe.

Oxim $C_{15}H_{25}O_4N = C_{15}H_{24}O_3{:}N\cdot OH$. *B.* Aus β-santonansaurem Natrium und Hydroxylaminhydrochlorid (Wienhaus, v. Oettingen, *A.* **397**, 239; Cusmano, *R. A. L.* [5] **22** I, 510). — Prismen (aus Alkohol). F: 218—220° (W., v. Oe.), 222° (Zers.) (C.). Schwer löslich in Alkohol (C.). — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Hydroxylamin und β-Santonan (C.). Reaktion mit konz. Schwefelsäure sowie mit salpetriger Säure in Essigsäure: C.

c) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_4$.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_8H_6O_4$.

1. *2-Oxy-α-oxo-phenylessigsäure, 2-Oxy-benzoylameisensäure, Salicoylameisensäure, 2-Oxy-phenylglyoxylsäure* $C_8H_6O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2H$ *(S. 949)*. *B.* Aus Oxindigo beim Erwärmen mit Chlorwasserstoff und Eisessig im Rohr auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten (Fries, Hasselbach, Schröder, *A.* **405**, 362). — Liefert bei der Destillation unter vermindertem Druck oder beim Kochen mit überschüssigem Phosphorpentoxyd in Benzin 2.3-Dioxo-cumaran (Fr., Pfaffendorf, *B.* **45**, 156). Beim Behandeln mit Cumaranon-(3) in Eisessig und konz. Schwefelsäure entsteht Oxindirubin (Fr., Pf., *B.* **43**, 217).

Äthylester $C_{10}H_{10}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.3-Dioxo-cumaran beim Kochen mit absol. Alkohol (Fries, Pfaffendorf, *B.* **45**, 157). — F: 15°. — Geht bei der Destillation unter vermindertem Druck in 2.3-Dioxo-cumaran über. Kondensiert sich mit 3-Oxy-thionaphthen in Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol zu 3-Oxy-2-[α.β-dioxo-β-(2-oxy-phenyl)-äthyl]-thionaphthen (Fr., Bartholomäus, *A.* **405**, 388). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit bräunlichgelber Farbe (F., P.).

3.5-Dibrom-2-oxy-benzoylameisensäure $C_8H_4O_4Br_2 = HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5.7-Dibrom-3-oxo-2-oximino-cumaran beim Kochen mit konz. Salzsäure in Eisessig (Fries, Moskopp, *A.* **372**, 199). Aus 2.3-Dioxo-cumaran beim Behandeln mit überschüssigem Brom in Eisessig (Fr., Pfaffendorf, *B.* **45**, 159). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 148° (Zers.) (Fr., Pf.). Krystallisiert aus verd. Salzsäure in schwach gelblichen Nadeln von der Zusammensetzung $C_8H_4O_4Br_2 + H_2O$, die unscharf gegen 100° schmelzen und beim Aufbewahren an der Luft das Wasser teilweise wieder abgeben (Fr., Pf.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Äther, ziemlich schwer löslich in Wasser und Benzol; sehr wenig löslich in Benzin (Fr., M.). — Liefert mit o-Phenylendiamin 3-Oxy-2-[3.5-dibrom-2-oxy-phenyl]-chinoxalin (Syst. No. 3635) (Fr., M.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit schwach

[1]) Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] namentlich die Arbeiten von Clemo, Haworth, Walton (*Soc.* **1929**, 2368; **1930**, 1110).

gelber Farbe; beim Zufügen von thiophenhaltigem Benzol und $FeCl_3$ tritt Blaufärbung ein (FR., M.).

Diphenyldiselenid-dioxalylsäure-(2.2′), Bis-[2-oxal-phenyl]-diselenid $C_{16}H_{10}O_6Se_2$ = $(HO_2C\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot Se—)_2$. *B.* Aus der Verbindung $C_6H_4<^{OC}_{Se}>CO$ (Syst. No. 2479) beim Behandeln der äther. Lösung mit eiskalter, sehr verd. Sodalösung (LESSER, SCHOELLER, *B.* **47**, 2301). — Orangefarbene Prismen (aus Chloroform). Zersetzt sich je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens zwischen 200° und 285°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, fast unlöslich in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. — Ist sehr leicht zersetzlich. Die Salze sind gallertartig.

Dimethylester $C_{18}H_{14}O_6Se_2$ = $(CH_3\cdot O_2C\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot Se—)_2$. *B.* Aus Bis-[2-oxal-phenyl]-diselenid beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung in Methanol (LESSER, SCHOELLER, *B.* **47**, 2302). Beim Erhitzen der methylalkoholischen Lösung der Verbindung $C_6H_4<^{CO}_{Se}>CO$ (L., SCH.). — Gelbe Blättchen (aus Methanol). F: 157—158°. Sehr leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwer in Benzin. — Kondensiert sich mit o-Phenylendiamin in Essigsäure bei Gegenwart von konz. Salzsäure zu der Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3635) $\left[C_6H_4<^{N:C\cdot OH}_{N:C}\ \ {}^{Se—}_{C_6H_4}\right]_2$ und reagiert analog mit Naphthylendiamin-(1.2). Liefert bei Einw. von Phenylhydrazin gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 72—73°.

Diäthylester $C_{20}H_{18}O_6Se_2$ = $(C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot Se—)_2$. *B.* Aus Bis-[2-oxal-phenyl]-diselenid beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung in Alkohol (LESSER, SCHOELLER, *B.* **47**, 2302). Aus der Verbindung $C_6H_4<^{CO}_{Se}>CO$ beim Erwärmen mit Alkohol (L., SCH.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 125—126°. Schwer löslich in Benzin, leichter in Alkohol.

Dipropylester $C_{22}H_{22}O_6Se_2$ = $(C_2H_5\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot Se—)_2$. *B.* Aus der Verbindung $C_6H_4<^{CO}_{Se}>CO$ beim Erwärmen mit Propylalkohol (LESSER, SCHOELLER, *B.* **47**, 2302). — Krystalle (aus Petroläther). F: 111—112°.

2. ***4-Oxy-α-oxo-phenylessigsäure, 4-Oxy-benzoylameisensäure, 4-Oxy-phenylglyoxylsäure*** $C_8H_6O_4$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2H$ *(S. 950)*. *B.* Aus 4-Amino-phenylglyoxylsäure durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Erwärmen des Reaktionsgemisches (FROMHERZ, *H.* **70**, 355; ALOY, RABAUT, *Bl.* [4] **9**, 763). Findet sich im Harn von Kaninchen oder Hunden nach dem Verfüttern von 4-Oxy-α-amino-phenylessigsäure (FRO.). — Nadeln (aus Äther + Benzol + Ligroin). F: 177—178° (FRO.). — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure sowie beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure oder Zink und Salzsäure 4-Oxy-phenylessigsäure (A., R.). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Wasser entsteht inakt. 4-Oxy-mandelsäure (ELLINGER, KOTAKE, *H.* **65**, 409; vgl. dazu FRO.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure und thiophenhaltigem Benzol eine violette Färbung (FRO.). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 157° (Zers.) (FRO.).

Über ein bei 84° schmelzendes Produkt, dem die Konstitution der 4-Oxy-benzoylameisensäure zugeschrieben wird, vgl. FRANCIS, NIERENSTEIN, *A.* **382**, 206.

4-Methoxy-phenylglyoxylsäure, Anisoylameisensäure $C_9H_8O_4$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2H$ *(S. 950)*. *B.* Zur Bildung aus 4-Methoxy-acetophenon durch Oxydation mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung in der Kälte vgl. ELLINGER, KOTAKE, *H.* **65**, 407.

4-Äthoxy-phenylglyoxylsäure $C_{10}H_{10}O_4$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Äthoxy-benzoylcyanid (s. u.) beim Aufbewahren mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Gefäß (VORLÄNDER, *B.* **44**, 2464). — Krystallwasserhaltige Prismen (aus Wasser) vom Schmelzpunkt 52°. Krystalle (aus Benzol) vom Schmelzpunkt 125° (Zers.). — Beim Behandeln mit Hydroxylamin entsteht ein bei 152—154° unter Zersetzung schmelzendes Produkt. Mit Hydrazin bilden sich hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 173—176° (Zers.). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 153° (Zers.).

Semicarbazon der Anisoylameisensäure $C_{10}H_{11}O_4N_3$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(CO_2H):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 201° (Zers.) (BOUGAULT, *A. ch.* [9] **5**, 342). — Geht unter dem Einfluß heißer verdünnter Alkalilaugen in 3.5-Dioxy-6-[4-methoxy-phenyl]-1.2.4-triazin (Syst. No. 3892) über (B., *C. r.* **159**, 83; *A. ch.* [9] **5**, 342).

4-Methoxy-phenylglyoxylsäurenitril, 4-Methoxy-benzoylcyanid, Anisoylcyanid $C_9H_7O_2N$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CN$ *(S. 951)*. *B.* Beim Einleiten von Dicyan und Chlorwasserstoff in eine Lösung von Anisol in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von $AlCl_3$, an-

fangs bei 0°, dann bei 19°; das Reaktionsprodukt wird mit Eis zersetzt (VORLÄNDER, *B.* **44**, 2465). Aus Anisoylchlorid und Quecksilbercyanid bei 125—130° (V.). — Nadeln (aus Petroläther). F: 60°. — Liefert beim Erwärmen mit Säuren oder Alkalien Anissäure. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist anfangs grün, dann blau.

4-Äthoxy-phenylglyoxylsäurenitril, 4-Äthoxy-benzoylcyanid $C_{10}H_9O_2N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CN$. *B.* Beim Einleiten von Dicyan und Chlorwasserstoff in eine Lösung von Phenetol in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von $AlCl_3$ und Zerlegen des Reaktionsproduktes mit Eis (VORLÄNDER, *B.* **44**, 2463). Aus 4-Äthoxy-benzoylchlorid und Quecksilbercyanid bei 125—130° (V.). — Krystalle (aus Petroläther). F: 43°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol. — Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure Blausäure und 4-Äthoxy-benzoesäure; beim Aufbewahren mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Gefäß entsteht 4-Äthoxy-phenylglyoxylsäure. Gibt beim Schmelzen mit Anilin 4-Äthoxy-benzanilid. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist anfangs grün, dann blau.

4-(Carbäthoxy-oxy)-phenylglyoxylsäurenitril, 4-(Carbäthoxy-oxy)-benzoylcyanid $C_{11}H_9O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CN$. Über eine bei 34° schmelzende Verbindung, der diese Konstitution zugeschrieben wird, vgl. FRANCIS, NIERENSTEIN, *A.* **382**, 206.

3-Nitro-4-oxy-benzoylameisensäure, 3-Nitro-4-oxy-phenylglyoxylsäure $C_8H_5O_6N = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt 3-Nitro-4-(carbäthoxy-oxy)-benzoesäure-[4-carboxy-phenylester] mit Benzoylchlorid und Kaliumcyanid in Wasser unter Kühlung und verseift das entstandene Nitril durch Erwärmen mit konz. Salzsäure (FRANCIS, NIERENSTEIN, *A.* **382**, 201). — Schuppen (aus Chloroform). F: 61°. Löslich in Alkohol, Methanol, Chloroform und Benzol. — Gibt mit Ferrichlorid eine braune Färbung.

3. ***2-Oxy-3-formyl-benzoesäure, 3-Formyl-salicylsäure*** $C_8H_6O_4$, s. nebenstehende Formel (*S. 952*). Das Phenylhydrazon schmilzt bei 188° (REMFRY, *Soc.* **99**, 286).

(CO_2H; $\cdot OH$; $\cdot CHO$)

Äthylester $C_{10}H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_3(CHO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Nadeln. F: 66—67° (REMFRY, *Soc.* **99**, 286).

5-Chlor-2-oxy-3(?)-formyl-benzoesäure, 5-Chlor-3(?)-formyl-salicylsäure $C_8H_5O_4Cl = HO \cdot C_6H_2Cl(CHO) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Chlor-salicylsäure beim Behandeln mit Chloroform und Alkali (BAYER & Co., D. R. P. 216924; *C.* **1910** I, 312; *Frdl.* **10**, 211). — Krystallpulver. F: 201°. — Liefert bei der Kondensation mit o-Kresotinsäure und nachfolgenden Oxydation einen rotvioletten Farbstoff. Mit essigsaurem Anilin entsteht ein braungelber, krystallinischer Niederschlag. — Löst sich in Natronlauge mit intensiv gelber Farbe.

5-Nitro-2-oxy-3-formyl-benzoesäure, 5-Nitro-3-formyl-salicylsäure $C_8H_5O_6N = HO \cdot C_6H_2(NO_2)(CHO) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Formyl-salicylsäure und Salpetersäure (D: 1,42) in konz. Schwefelsäure bei —5° bis —10° (REMFRY, *Soc.* **99**, 286). — Nadeln. F: 195° bis 196°.

4. ***4-Oxy-3-formyl-benzoesäure*** $C_8H_6O_4$, s. nebenstehende Formel (*S. 953*). Durch Kondensation mit Salicylsäure bezw. o-Kresotinsäure und nachfolgende Oxydation entstehen nachchromierbare Wollfarbstoffe (BAYER & Co., D. R. P. 216924; *C.* **1910** I, 312; *Frdl.* **10**, 210).

(CO_2H; $\cdot CHO$; OH)

5. ***6-Oxy-3-formyl-benzoesäure, 5-Formyl-salicylsäure*** $C_8H_6O_4$, s. nebenstehende Formel (*S. 953*). Das Phenylhydrazon schmilzt bei 219° (REMFRY, *Soc.* **99**, 286).

(CO_2H; $HO \cdot$; $\cdot CHO$)

Äthylester $C_{10}H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_3(CHO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Prismen. F: 69° (REMFRY, *Soc.* **99**, 286). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 135—136°.

5-Nitro-6-oxy-3-formyl-benzoesäure, 3-Nitro-5-formyl-salicylsäure $C_8H_5O_6N = HO \cdot C_6H_2(NO_2)(CHO) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Formyl-salicylsäure beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,42) in konz. Schwefelsäure bei —5° bis —10° (REMFRY, *Soc.* **99**, 287). — Gelbe Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Das wasserfreie Produkt schmilzt bei 177°.

Äthylester $C_{10}H_9O_6N = HO \cdot C_6H_2(NO_2)(CHO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Nadeln. F: 79—80° (REMFRY, *Soc.* **99**, 286).

2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_9H_8O_4$.

1. *β-Oxo-β-[2-oxy-phenyl]-propionsäure, 2-Oxy-benzoylessigsäure, Salicoylessigsäure, 2-Oxy-acetophenon-ω-carbonsäure* $C_9H_8O_4$ = HO·C_6H_4·CO·CH_2·CO_2H.

2-Methoxy-benzoylessigsäuremethylester $C_{11}H_{12}O_4$ = CH_3·O·C_6H_4·CO·CH_2·CO_2·CH_3. *B.* Bei Einw. von Natrium auf ein Gemisch von 2-Methoxy-benzoesäure-methylester und Methylacetat bei ca. 90° (WAHL, SILBERZWEIG, *C. r.* **150**, 539; *Bl.* [4] **11**, 30; W., DOLL, *Bl.* [4] **13**, 279). — Blaßgelbe Flüssigkeit. Kp_{15}: 179—180° (geringe Zers.) (W., S.). D°: 1,211 (W., S.). Unlöslich in Wasser (W., S.). — Geht bei der Destillation teilweise in 4.6-Dioxo-2-[2-methoxy-phenyl]-5-[2-methoxy-benzoyl]-5.6-dihydro-pyran (Syst. No. 2568) über (W., S., *C. r.* **150**, 539). Beim Kochen mit der 10-fachen Menge 20%iger Schwefelsäure entsteht 2-Methoxy-acetophenon (W., S., *C. r.* **150**, 540; *Bl.* [4] **11**, 68). Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in Eisessig β-Oxo-α-oximino-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäuremethylester (W., S., *Bl.* [4] **11**, 62). Bei Einw. von Stickoxyden in ätherischer Lösung entsteht die Bisnitrosoverbindung des 2-Methoxy-benzoylessigsäure-methylesters (s. u.) (W., D., *C. r.* **155**, 49; *Bl.* [4] **13**, 339). Mit Benzoldiazoniumchlorid in Methanol bei Gegenwart von Natriumacetat bildet sich β-Oxo-α-phenylhydrazono-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäuremethylester (Syst. No. 2056) (W., S., *Bl.* [4] **11**, 62). Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Alkohol + Essigsäure entsteht 1-Phenyl-3-[2-methoxy-phenyl]-pyrazolon-(5) (W., S., *Bl.* [4] **11**, 62). — $NaC_{11}H_{11}O_4$. Nadeln (aus Methanol) (W., S., *Bl.* [4] **11**, 31). — $Cu(C_{11}H_{11}O_4)_2$. Grüne Nadeln. F: 170—172° (W., S., *C. r.* **150**, 539; *Bl.* [4] **11**, 32). — Basisches Methylat des Kupfersalzes $CuC_{12}H_{14}O_5$ = CH_3·O·C_6H_4·C(O·Cu·O·CH_3):CH·CO_2·CH_3. *B.* Aus dem normalen Kupfersalz beim Erhitzen mit Methanol (W., S., *C. r.* **150**, 539; *Bl.* [4] **11**, 31). Blaue Krystalle (aus Chloroform + Methanol). F: 150—152°.

Verbindung mit Benzoylglyoxylsäuremethylester $C_{21}H_{20}O_8$, vielleicht CH_3·O·C_6H_4·CO·CH(CO_2·CH_3)·C(OH)(CO_2·CH_3)·CO·C_6H_5. *B.* Aus Benzoylglyoxylsäuremethylester und 2-Methoxy-benzoylessigsäure-methylester in Äther bei Gegenwart von wenig Piperidin (WAHL, DOLL, *Bl.* [4] **13**, 485). — Blättchen (aus Methanol). F: 136—137°.

Bisnitrosoverbindung des 2-Methoxy-benzoylessigsäuremethylesters (?) $C_{22}H_{22}O_{10}N_2$ = $N_2O_2(C_{11}H_{11}O_4)_2$ (?). *B.* In geringer Menge bei Behandlung von 2-Methoxy-benzoylessigsäure-methylester mit Stickoxyden in Äther (WAHL, DOLL, *C. r.* **155**, 49; *Bl.* [4] **13**, 339). — Krystalle. F: 141—142° (Zers.). Löslich in siedendem Alkohol unter Zersetzung; unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln. — Löst sich in Alkalilaugen unter Zersetzung; die Lösung ist gelb.

2-Methoxy-benzoylessigsäureäthylester $C_{12}H_{14}O_4$ = CH_3·O·C_6H_4·CO·CH_2·CO_2·C_2H_5 *(S. 954)*. *B.* Aus 2-Methoxy-benzoylchlorid und Acetessigester in Äther bei Gegenwart von Natriumäthylat; das Reaktionsprodukt wird durch Erwärmen mit verd. Ammoniak und Ammoniumchlorid zersetzt (v. AUWERS, *B.* **52**, 126). — Schwach gelblich. Kp_{11}: 182,6° bis 184,4° (unter geringer Zers.).

2. *β-Oxo-β-[3-oxy-phenyl]-propionsäure, 3-Oxy-benzoylessigsäure, 3-Oxy-acetophenon-ω-carbonsäure* $C_9H_8O_4$ = HO·C_6H_4·CO·CH_2·CO_2H.

3-Methoxy-benzoylessigsäuremethylester $C_{11}H_{12}O_4$ = CH_3·O·C_6H_4·CO·CH_2·CO_2·CH_3. *B.* Aus 3-Methoxy-benzoesäuremethylester beim Behandeln mit Methylacetat und Natrium; Reinigung über das Kupfersalz (WAHL, SILBERZWEIG, *C. r.* **150**, 540; *Bl.* [4] **11**, 33). — Gelblich. Kp_{11}: 177° (W., S., *Bl.* [4] **11**, 33). D°: 1,212 (W., S., *Bl.* [4] **11**, 33). — Liefert bei der Destillation in geringer Menge 4.6-Dioxo-2-[3-methoxy-phenyl]-5-[3-methoxy-benzoyl]-5.6-dihydro-pyran (Syst. No. 2568) (W., S., *C. r.* **150**, 540; *Bl.* [4] **11**, 33). Wird durch Kochen mit verd. Schwefelsäure in 3-Methoxy-acetophenon übergeführt (W., S., *C. r.* **150**, 540; *Bl.* [4] **11**, 68). Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in Eisessig β-Oxo-α-oximino-β-[3-methoxy-phenyl]-propionsäuremethylester, bei Einw. von Benzoldiazoniumchlorid in Methanol bei Gegenwart von Natriumacetat β-Oxo-α-phenylhydrazono-β-[3-methoxy-phenyl]-propionsäuremethylester (Syst. No. 2056) (W., S., *Bl.* [4] **11**, 63). Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Alkohol + Essigsäure entsteht 1-Phenyl-3-[3-methoxy-phenyl]-pyrazolon-(5) (W., S., *Bl.* [4] **11**, 64). — $Cu(C_{11}H_{11}O_4)_2$. Grüne Krystalle. F: 172—173°; schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln (W., S., *C. r.* **150**, 540; *Bl.* [4] **11**, 33).

3-Methoxy-benzoylessigsäureäthylester $C_{12}H_{14}O_4$ = CH_3·O·C_6H_4·CO·CH_2·CO_2·C_2H_5. *B.* Aus 3-Methoxy-benzoesäureäthylester und Essigester in Gegenwart von Natrium; Reinigung über das Kupfersalz (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] **11**, 28). — Gelblich. Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum. — $Cu(C_{12}H_{13}O_4)_2$. Grüne Krystalle (aus Chloroform + Äther). F: 168—169°.

3. ***β-Oxo-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure, 4-Oxy-benzoylessigsäure, 4-Oxy-acetophenon-ω-carbonsäure*** $C_9H_8O_4$ = HO·C_6H_4·CO·CH_2·CO_2H.

4-Methoxy-benzoylessigsäuremethylester, Anisoylessigsäuremethylester $C_{11}H_{12}O_4$ = CH_3·O·C_6H_4·CO·CH_2·CO_2·CH_3. *B.* Aus Essigsäuremethylester und 4-Methoxy-benzoesäuremethylester in Gegenwart von Natrium bei ca. 90° (WAHL, SILBERZWEIG, *C. r.* **150**, 540; *Bl.* [4] **11**, 34; W., DOLL, *Bl.* [4] **13**, 279). — Blaßgelbe Krystalle. F: 27—28°; Kp_{16}: 190—192° (Zers.) (W., S.). — Bei der Destillation entsteht in geringer Menge 4.6-Dioxo-2-[4-methoxy-phenyl]-5-[4-methoxy-benzoyl]-5.6-dihydro-pyran (Syst. No. 2568) (W., S., *C. r.* **150**, 540). Wird beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in 4-Methoxy-acetophenon übergeführt (W., S., *C. r.* **150**, 540; *Bl.* [4] **11**, 69). Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in Eisessig β-Oxo-α-oximino-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäuremethylester (W., S., *Bl.* [4] **11**, 65). Bei Einw. von Stickoxyden in Äther + Acetanhydrid entsteht Anisoylglyoxylsäuremethylester (W., D., *C. r.* **155**, 50; *Bl.* [4] **13**, 340; D., *C.* **1918** II, 707). Liefert mit Benzoldiazoniumchlorid in Methanol bei Gegenwart von Natriumacetat β-Oxo-α-phenylhydrazono-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäuremethylester (Syst. No. 2056) (W., S., *Bl.* [4] **11**, 65). Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Alkohol + Essigsäure entsteht 1-Phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-pyrazolon-(5) (W., S., *Bl.* [4] **11**, 67). — Cu($C_{11}H_{11}O_4$)$_2$. Grüne Krystalle. F: 248—250° (W., S., *C. r.* **150**, 540; *Bl.* [4] **11**, 34). Schwer löslich in siedendem Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther.

4-Methoxy-benzoylessigsäureäthylester, Anisoylessigsäureäthylester $C_{12}H_{14}O_4$ = CH_3·O·C_6H_4·CO·CH_2·CO_2·C_2H_5 *(S. 954)*. *B.* Bei Einw. von Natrium auf ein Gemisch von 4-Methoxy-benzoesäureäthylester und Essigester; Reinigung über das Kupfersalz (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] **11**, 27). — Blaßgelbe Flüssigkeit. Kp_{10-12}: 180—190° (Zers.). D^0: 1,1753. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in Ätzalkalien, unlöslich in Alkalicarbonatlösungen. — Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. — Cu($C_{12}H_{13}O_4$)$_2$. Grüne Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 210°.

4-Methoxy-benzoylessigsäurenitril, 4-Methoxy-benzoylacetonitril, 4-Cyanacetyl-anisol $C_{10}H_9O_2N$ = CH_3·O·C_6H_4·CO·CH_2·CN. *B.* Aus ω-Chlor-4-methoxy-acetophenon beim Erwärmen mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol (BARGELLINI, FORLÌ-FORTI, *G.* **41** I, 750; SONN, *B.* **51**, 825). Aus β-Imino-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäurenitril (s. u.) bei Einw. von verd. Säuren (S., *B.* **51**, 827). — Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol). F: 128—130° (B., F.-F.), 129—130° (unkorr.) (S.). Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure (B., F.-F.); leicht löslich in heißem Aceton, Benzol und Chloroform, schwer in Äther, sehr wenig in Ligroin (S.). Löslich in sehr verdünnter Natronlauge (S.); farblos löslich in konz. Schwefelsäure (B., F.-F.). — Liefert bei der Kondensation mit Resorcin in Gegenwart von Zinkchlorid in Eisessig oder besser von Schwefelsäure 7-Oxy-4-[4-methoxy-phenyl]-cumarin neben einem Produkt vom Schmelzpunkt 234—236° (B., F.-F.). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Suspension von 4-Cyanacetyl-anisol und Phloroglucin in Eisessig und Kochen des Reaktionsproduktes mit Wasser entsteht 5.7-Dioxy-4-[4-methoxy-phenyl]-cumarin (S.; vgl. a. B., F.-F., *G.* **41** I, 753). — Natriumsalz. Blättchen (aus Alkohol + Essigester und Ligroin) (S.).

4-Äthoxy-benzoylessigsäurenitril, 4-Äthoxy-benzoylacetonitril, 4-Cyanacetyl-phenetol $C_{11}H_{11}O_2N$ = C_2H_5·O·C_6H_4·CO·CH_2·CN. *B.* Aus β-Imino-β-[4-äthoxy-phenyl]-propionsäurenitril (s. u.) beim Behandeln mit Salzsäure in Alkohol (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 184). — Krystalle. F: 123°.

β-Imino-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäurenitril $C_{10}H_{10}ON_2$ = CH_3·O·C_6H_4·C(:NH)·CH_2·CN. *B.* Bei Einw. von Natrium auf ein Gemisch von Anissäurenitril und Acetonitril in Äther (SONN, *B.* **51**, 826). — Krystalle (aus Essigester). F: 119° (unkorr.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol sowie in kaltem Aceton, schwer in heißem Wasser, sehr schwer in Äther und Ligroin. — Bei Einw. von verd. Säuren entsteht 4-Cyanacetyl-anisol.

β-Imino-β-[4-äthoxy-phenyl]-propionsäurenitril $C_{11}H_{12}ON_2$ = C_2H_5·O·C_6H_4·C(:NH)·CH_2·CN. *B.* Aus 4-Äthoxy-benzonitril und Acetonitril beim Behandeln mit Natrium in Benzol (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 183). — Blättchen. F: 136,5°. — Liefert mit Hydroxylamin 5-Imino-3-[4-äthoxy-phenyl]-isoxazolin (Syst. No. 4300), mit Benzaldehyd und alkoh. Salzsäure 4-Phenyl-2.6-bis-[4-äthoxy-phenyl]-3.5-dicyan-1.4-dihydro-pyridin, mit essigsaurem Phenylhydrazin in Alkohol 5-Imino-1-phenyl-3-[4-äthoxy-phenyl]-pyrazolin (Syst. No. 3635).

4. ***α-Oxo-β-[2-oxy-phenyl]-propionsäure, 2-Oxy-phenylbrenztraubensäure*** $C_9H_8O_4$ = HO·C_6H_4·CH_2·CO·CO_2H *(S. 954)*. Geht im Organismus des Kaninchens in 2-Oxy-phenylessigsäure über (FLATOW, *H.* **64**, 378).

5. *α-Oxo-β-[3-oxy-phenyl]-propionsäure, 3-Oxy-phenylbrenztraubensäure* $C_9H_8O_4$ = HO·C_6H_4·CH_2·CO·CO_2H. *B.* Beim Kochen von 2-Phenyl-4-[3-acetoxy-benzal]-oxazolon-(5) mit 20%iger Natronlauge bis zum Aufhören der Ammoniak-Entwicklung (FLATOW, *H.* **64**, 380). — Hygroskopischer Niederschlag (aus Benzol + Äther + Petroläther). — Geht im Organismus des Kaninchens in 3-Oxy-phenylessigsäure über.

6-Brom-3-methoxy-phenylbrenztraubensäure $C_{10}H_9O_4Br$ = CH_3·O·C_6H_3Br·CH_2·CO·CO_2H. *B.* Aus 2-Phenyl-4-[6-brom-3-methoxy-benzal]-oxazolon-(5) (Syst. No. 4300) beim Kochen mit 10%iger Natronlauge (PSCHORR, *A.* **391**, 50). — Krystalle (aus Wasser). F: 159—160°. — Gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung 6-Brom-3-methoxy-phenylessigsäure.

α-Benzimino-β-[6-brom-3-methoxy-phenyl]-propionsäure, 6-Brom-α-benzimino-3-methoxy-hydrozimtsäure $C_{17}H_{14}O_4NBr$ = CH_3·O·C_6H_3Br·CH_2·C(:N·CO·C_6H_5)·CO_2H. *B.* Aus 2-Phenyl-4-[6-brom-3-methoxy-benzal]-oxazolon-(5) beim Erwärmen mit verd. Laugen (PSCHORR, *A.* **391**, 50). — Krystalle (aus Methanol). Zersetzt sich bei 223°.

6. *α-Oxo-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure, 4-Oxy-phenylbrenztraubensäure* $C_9H_8O_4$ = HO·C_6H_4·CH_2·CO·CO_2H *(S. 955)*. *B.* Aus α-Benzimino-4-oxy-hydrozimtsäure (s. u.) beim Kochen mit Natronlauge (D: 1,33) (NEUBAUER, FROMHERZ, *H.* **70**, 339; vgl. auch NEUBAUER, *C.* **1909** II, 50). — F: 217° (korr.) (NEUBAUER, F.), 220° (SUWA, *H.* **72**, 119). — Bei Einw. gärender Hefe in Gegenwart von Rohrzucker entsteht β-[4-Oxy-phenyl]-äthylalkohol (NEUBAUER, F.). Entwicklung von Kohlensäure bei zuckerfreier Hefegärung der 4-Oxy-phenylbrenztraubensäure sowie ihres Kaliumsalzes: NEUBERG, KARCZAG, *Bio. Z.* **37**, 175. Wird im menschlichen Organismus nach KOTAKE (*J. biol. Chem.* **35**, 325) in linksdrehende, nach SUWA (*H.* **72**, 123) in rechtsdrehende β-[4-Oxy-phenyl]-milchsäure umgewandelt. Hunden verabreichtes oder subcutan injiziertes 4-oxy-phenylbrenztraubensaures Natrium geht in linksdrehende β-[4-Oxy-phenyl]-milchsäure über (K., MATSUOKA, *H.* **89**, 478). Nach Verabreichung an Kaninchen findet sich im Harn 4-Oxy-phenylessigsäure (S.) bezw. eine β-[4-Oxy-phenyl]-milchsäure (K., *H.* **69**, 415; K., M., *H.* **89**, 477). Geht bei Durchblutung der überlebenden Leber in Acetessigsäure bezw. Aceton über (NEUBAUER, GROSS, *H.* **67**, 228; SCHMITZ, *Bio. Z.* **28**, 119). Das Ammoniumsalz liefert bei Durchblutung der überlebenden Leber l-Tyrosin (EMBDEN, SCHM., *Bio. Z.* **29**, 425; **38**, 397). — Das Phenylhydrazon der 4-Oxy-phenylbrenztraubensäure schmilzt, rasch erhitzt, bei 167—169°, langsam erhitzt, bei 159—161° (Zers.) (NEUBAUER, F., *H.* **70**, 342).

4-Methoxy-phenylbrenztraubensäure $C_{10}H_{10}O_4$ = CH_3·O·C_6H_4·CH_2·CO·CO_2H *(S. 956)*. *B.* Aus 5-Anisal-hydantoin beim Kochen mit Alkalien (WHEELER, HOFFMAN, *Am.* **45**, 376; WH., H., JOHNSON, *J. biol. Chem.* **10**, 157). Zur Bildung aus 2-Phenyl-4-anisal-oxazolon-(5) durch Einw. von Alkalien vgl. CAIN, SIMONSEN, SMITH, *Soc.* **103**, 1036. — Nadeln (aus Wasser). F: 185—187° (WH., H., J.), 190—192° (WAKEMAN, DAKIN, *J. biol. Chem.* **9**, 150). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Äther (W., D.). — Gibt beim Behandeln mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung 4-Methoxy-phenylessigsäure (C., S., SM.; vgl. auch MAUTHNER, *A.* **370**, 374). Liefert in der künstlich durchbluteten Hundeleber Acetessigsäure bezw. Aceton (W., D.). — Die alkoh. Lösung wird durch Ferrichlorid tiefblau gefärbt (W., D.).

α-Benzimino-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure, α-Benzimino-4-oxy-hydrozimtsäure $C_{16}H_{13}O_4N$ = HO·C_6H_4·CH_2·C(:N·CO·C_6H_5)·CO_2H *(S. 956)*. Liefert beim Kochen mit Natronlauge neben 4-Oxy-phenylbrenztraubensäure eine Verbindung $C_{18}H_{14}O_7 + 2H_2O$ (NEUBAUER, FROMHERZ, *H.* **70**, 341; vgl. auch KÖGL, BECKER, *A.* **465**, 240). Verhalten im Organismus von Hunden und Kaninchen: ANDO, *J. biol. Chem.* **38**, 10.

α-Benzimino-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäure, α-Benzimino-4-methoxy-hydrozimtsäure $C_{17}H_{15}O_4N$ = CH_3·O·C_6H_4·CH_2·C(:N·CO·C_6H_5)·CO_2H *(S. 956)*. Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 230—232° (Zers.) (DAKIN, *J. biol. Chem.* **8**, 19). Sehr leicht löslich in Aceton, mäßig in Eisessig. — Natriumamalgam reduziert zu N-Benzoyl-dl-tyrosin-methyläther.

α-Anisal-hydantoinsäure-ω-essigsäure, 4-Methoxy-α-[carboxymethyl-ureido]-zimtsäure $C_{13}H_{14}O_6N_2$ = CH_3·O·C_6H_4·CH:C(CO_2H)·NH·CO·NH·CH_2·CO_2H bezw. CH_3·O·C_6H_4·CH_2·C(CO_2H):N·CO·NH·CH_2·CO_2H. *B.* Das Zinksalz entsteht bei Einw. von Zink und Essigsäure auf 5-Anisal-hydantoin-essigsäure-(3) (HAHN, BURT, *Am. Soc.* **39**, 2471). — $ZnC_{13}H_{12}O_6N_2$. Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser, leichter in Ammoniak.

4-Methoxy-phenylbrenztraubensäure-äthylester $C_{12}H_{14}O_4$ = CH_3·O·C_6H_4·CH_2·CO·CO_2·C_2H_5. Kp_{15}: ca. 190° (Zers.) (CAIN, SIMONSEN, SMITH, *Soc.* **103**, 1036).

4-Methoxy-phenylbrenztraubensäure-äthylester-semicarbazon $C_{13}H_{17}O_4N_3$ = CH_3·O·C_6H_4·CH_2·C(CO_2·C_2H_5):N·NH·CO·NH_2. Nadeln (aus Alkohol). F: 152—153° (CAIN, SIMONSEN, SMITH, *Soc.* **103**, 1036).

4-Oxy-phenylthioacetyl-ameisensäure bezw. **α-Mercapto-β-[4-oxy-phenyl]-acrylsäure, 4-Oxy-α-mercapto-zimtsäure** $C_9H_8O_3S$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CS\cdot CO_2H$ bezw. $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(SH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Phenyl-[4-oxy-benzal]-rhodanin (Syst. No. 4298) mit Natriumamylat in Amylalkohol (ANDREASCH, *M.* **39**, 437). Aus [4-Oxy-benzal]-rhodanin beim Erwärmen mit Barytwasser (A.). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 186°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Äther, unlöslich in Wasser, Chloroform, Benzol und Petroläther. — Liefert bei Einw. von Jod in Alkohol Bis-[4-oxy-α-carboxy-styryl]-disulfid. — Gibt mit Eisenchlorid und Ammoniak eine dunkelgrüne Färbung.

4-Methoxy-phenylthioacetyl-ameisensäure bezw. **α-Mercapto-β-[4-methoxy-phenyl]-acrylsäure, 4-Methoxy-α-mercapto-zimtsäure** $C_{10}H_{10}O_3S$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CS\cdot CO_2H$ bezw. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C(SH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Phenyl-[4-methoxy-benzal]-rhodanin beim Kochen mit Barytwasser (BUTSCHER, *M.* **32**, 17). — Mikroskopische Nadeln. — Wandelt sich an der Luft in Bis-[4-methoxy-α-carboxy-styryl]-disulfid um. — Gibt mit Eisenchlorid eine smaragdgrüne Färbung.

7. ***6-Oxy-3-acetyl-benzoesäure, 5-Acetyl-salicylsäure, 4-Oxy-acetophenon-carbonsäure-(3)*** $C_9H_8O_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 957)*. Liefert bei der Destillation mit Calciumoxyd 4-Oxy-acetophenon und Phenol (v. KRANNICHFELDT, *B.* **47**, 157).

[Formel: Benzolring mit CO_2H, $HO\cdot$, $\cdot CO\cdot CH_3$]

6-Methoxy-3-acetyl-benzoesäure $C_{10}H_{10}O_4$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Acetyl-salicylsäure beim Erwärmen mit Dimethylsulfat in Natronlauge (v. KRANNICHFELDT, *B.* **47**, 158). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 152°.

6-[Carboxy-methoxy]-3-acetyl-benzoesäure, 5-Acetyl-salicylsäure-O-essigsäure $C_{11}H_{10}O_6$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Acetyl-salicylsäure beim Erwärmen mit Chloressigsäure und Kalilauge auf dem Wasserbad (v. KRANNICHFELDT, *B.* **47**, 158). — Gelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 179°. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung.

6-Methoxy-3-acetyl-benzoesäuremethylester $C_{11}H_{12}O_4$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CO_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Methoxy-3-acetyl-benzoesäure bei Einw. von Diazomethan in Äther (v. KRANNICHFELDT, *B.* **47**, 159). — Nadeln (aus Wasser). F: 96°.

6-Oxy-3-acetyl-benzoesäureäthylester, 5-Acetyl-salicylsäureäthylester $C_{11}H_{12}O_4$ = $HO\cdot C_6H_3(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Acetyl-salicylsäure beim Behandeln mit Alkohol und Schwefelsäure (v. KRANNICHFELDT, *B.* **47**, 158). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 70—71°.

6-Methoxy-3-acetyl-benzoesäureäthylester $C_{12}H_{14}O_4$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Methoxy-3-acetyl-benzoesäure durch Erhitzen mit Alkohol und Schwefelsäure auf 135° (v. KRANNICHFELDT, *B.* **47**, 158). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 41—42°.

8. ***2-Oxy-α-oxo-4-methyl-phenylessigsäure, 2-Oxy-4-methyl-benzoylameisensäure, 2-Oxy-4-methyl-phenylglyoxylsäure*** $C_9H_8O_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 958)*. *B.* Aus 6.6'-Dimethyl-oxindigo beim Erhitzen mit Eisessig-Chlorwasserstoff im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbad (FRIES, HASSELBACH, SCHRÖDER, *A.* **405**, 368).

[Formel: Benzolring mit CH_3, $\cdot OH$, $CO\cdot CO_2H$]

9. ***6-Oxy-3-methyl-2-formyl-benzoesäure, 5-Methyl-6-formyl-salicylsäure, „o-Aldehydo-p-kresotinsäure"*** $C_9H_8O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Kresotinsäure beim Behandeln mit Chloroform und Natronlauge (BAYER & Co., D.R.P. 216924; *C.* **1910 I**, 312; *Frdl.* **10**, 210). — F: 190°. — Gibt bei der Kondensation mit o-Kresotinsäure und folgenden Oxydation einen nachchromierbaren Wollfarbstoff. Gibt mit Anilinacetat einen gelben krystallinen Niederschlag. — Die Lösung in Natronlauge ist intensiv gelb.

[Formel: Benzolring mit CH_3, $\cdot CHO$, $\cdot CO_2H$, OH]

10. ***2-Oxy-3-methyl-6-formyl-benzoesäure, 3-Methyl-6-formyl-salicylsäure, „p-Aldehydo-o-kresotinsäure"*** $C_9H_8O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus o-Kresotinsäure bei Einw. von Chloroform und Natronlauge (BAYER & Co., D.R.P. 216924; *C.* **1910 I**, 312; *Frdl.* **10**, 210). — Krystallpulver. F: 211°. Löst sich farblos in Natronlauge. — Bei der Kondensation mit o-Kresol und folgenden Oxydation entsteht ein nachchromierbarer Wollfarbstoff (BAYER & Co., D.R.P. 217571; *C.* **1910 I**, 590; *Frdl.* **10**, 212); über analoge Kondensationsprodukte mit aromatischen Oxysäuren vgl. B. & Co., D.R.P. 216924; *C.* **1910 I**, 312; *Frdl.* **10**, 210. Mit Benzidinacetat entsteht ein hellbrauner krystalliner Niederschlag (B. & Co., D.R.P. 216924; *C.* **1910 I**, 312; *Frdl.* **10**, 210).

[Formel: Benzolring mit CH_3, $\cdot OH$, $\cdot CO_2H$, CHO]

3. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{10}O_4$.

1. ***γ-Oxo-γ-[4-oxy-phenyl]-propan-α-carbonsäure, γ-Oxo-γ-[4-oxy-phenyl]-buttersäure, β-[4-Oxy-benzoyl]-propionsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

β-[4-Methoxy-benzoyl]-propionsäure, β-Anisoyl-propionsäure $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 958)*. *B.* Durch Erhitzen von Bernsteinsäureanhydrid mit Anisol und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (BARGELLINI, GIUA, *G.* **42** I, 202; HAHN, *Am. Soc.* **38**, 1533). Beim Behandeln von niedrigschmelzendem oder hochschmelzendem γ-Phenyl-β-anisoyl-β-propylen-α.α-dicarbonsäuredimethylester mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge, neben anderen Produkten (H.). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol), Prismen (aus Aceton). F: 144—145° (B., G.), 147° (H.). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer in Benzol und Petroläther (B., G.). 1 Tl. löst sich in 30 Tln. Methanol, 48 Tln. Äther, 54 Tln. Aceton, 36 Tln. Essigester und in 53 Tln. heißem Wasser (H.). — Bei der Oxydation des Natriumsalzes mit Permanganat erhält man Anissäure und leicht zersetzliche, in Wasser und Äther leicht lösliche Krystalle (H.). Beim Erhitzen mit Natriumamalgam in alkal. Lösung und nachfolgenden Erwärmen der angesäuerten Flüssigkeit entsteht γ-[4-Methoxy-phenyl]-butyrolacton (B., G.). Das Natriumsalz liefert beim Erhitzen mit Benzaldehyd und Acetanhydrid auf 110—115° die beiden Formen des 5-Oxo-2-[4-methoxy-phenyl]-4-benzal-4.5-dihydro-furans (HAHN, *Am. Soc.* **38**, 1530). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb (B., G.).

β-[4-Methoxy-benzoyl]-propionsäuremethylester, β-Anisoyl-propionsäure-methylester $C_{12}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure durch Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure (BARGELLINI, GIUA, *G.* **42** I, 204; HAHN, *Am. Soc.* **38**, 1534). — Krystalle (aus Methanol), Nadeln (aus Wasser). F: 47° (H.), 46—47° (B., G.). Leicht löslich in Alkohol, Äther (H.), Chloroform und Benzol, löslich in warmem Petroläther (B., G.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rosarot und wird beim Aufbewahren unter teilweiser Verseifung tiefrot (B., G.).

β-[4-Methoxy-benzoyl]-propionsäureäthylester, β-Anisoyl-propionsäureäthylester $C_{13}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln der Säure mit alkoh. Salzsäure (HAHN, *Am. Soc.* **38**, 1534). — Krystalle (aus Alkohol). F: 52°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

2. ***α-Oxo-γ-[4-oxy-phenyl]-propan-α-carbonsäure, α-Oxo-γ-[4-oxy-phenyl]-buttersäure, 4-Oxy-benzylbrenztraubensäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$.

β.γ-Dibrom-α-oxo-γ-[4-methoxy-phenyl]-buttersäure, Dibromid der Anisalbrenztraubensäure $C_{11}H_{10}O_4Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot CO_2H$. Schuppen (aus 20%igem Alkohol). F: 125° (CIUSA, *G.* **49** I, 170). Leicht löslich in Methanol und Alkohol, ziemlich leicht in Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser und Ligroin.

3. ***γ-Oxy-α-oxo-β-phenyl-propan-α-carbonsäure, γ-Oxy-α-oxo-β-phenyl-buttersäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO \cdot CO_2H$.

Semicarbazon $C_{11}H_{13}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Oxo-β-phenyl-butyrolacton (Syst. No. 2479) durch mehrtägiges Aufbewahren mit Semicarbazidhydrochlorid in alkal. Lösung (HEMMERLÉ, *A. ch.* [9] **7**, 270). — F: 220° (Zers.). Sehr wenig löslich in Äther.

4. ***γ-Oxy-β-oxo-α-phenyl-propan-α-carbonsäure, γ-Oxy-β-oxo-α-phenyl-buttersäure, γ-Oxy-α-phenyl-acetessigsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = HO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

γ-Phenoxy-α-phenyl-acetessigsäureamid $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die heiße Eisessig-Lösung von γ-Phenoxy-α-phenyl-acetessigsäurenitril (v. WALTHER, *J. pr.* [2] **83**, 176). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 151—152°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. Löslich in Alkalien. — Gibt in Eisessig-Lösung beim Erhitzen mit Hydroxylaminhydrochlorid 3-Phenoxymethyl-4-phenyl-isoxazolon-(5), mit Phenylhydrazin 5-Phenoxymethyl-1.4-diphenyl-pyrazolon-(3).

γ-Phenoxy-α-phenyl-acetessigsäurenitril, α-Phenoxyacetyl-benzylcyanid $C_{16}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ *(S. 960)*. Blättchen (aus Alkohol). F: 125° bis 126° (v. WALTHER, *J. pr.* [2] **83**, 173). Löslich in Ammoniak. — Gibt beim Kochen mit Phenylhydrazin in Eisessig 3-Phenoxymethyl-1.4-diphenyl-pyrazolon-(5)-imid.

γ-Phenoxy-β-imino-α-phenyl-buttersäurenitril bezw. β-Amino-γ-phenoxy-α-phenyl-crotonsäurenitril $C_{16}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ bezw. $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(NH_2):C(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Durch Leiten von Ammoniak über γ-Phenoxy-α-phenyl-

acetessigsäurenitril bei 150° (v. WALTHER, *J. pr.* [2] 83, 175). — Schuppen (aus Alkohol). F: 88—89°.

γ-Phenoxy-α-[4-chlor-phenyl]-acetessigsäuremethylester $C_{17}H_{15}O_4Cl = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Lösung von γ-Phenoxy-α-[4-chlor-phenyl]-acetessigsäurenitril (v. WALTHER, *J. pr.* [2] 83, 180). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 87°.

γ-Phenoxy-α-[4-chlor-phenyl]-acetessigsäureäthylester $C_{18}H_{17}O_4Cl = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man leitet Chlorwasserstoff in eine Lösung von γ-Phenoxy-α-[4-chlor-phenyl]-acetessigsäurenitril in absol. Alkohol (v. WALTHER, *J. pr.* [2] 83, 180). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 70°. — Gibt beim Kochen mit Phenylhydrazin in Alkohol γ-Phenoxy-α-[4-chlor-phenyl]-acetessigsäure-phenylhydrazid.

γ-Phenoxy-α-[4-chlor-phenyl]-acetessigsäurenitril $C_{16}H_{12}O_2NCl = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CN$. *B.* Bei der Kondensation von Phenoxyessigsäureäthylester mit 4-Chlorbenzylcyanid durch Natriumäthylat (v. WALTHER, *J. pr.* [2] 83, 178). — Tafeln (aus Alkohol). F: 168°. Löslich in Alkalien und Ammoniak. — Gibt in alkoh. Lösung beim Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid 3-Phenoxymethyl-4-[4-chlor-phenyl]-isoxazolon-(5)-imid, mit Phenylhydrazin 3-Phenoxymethyl-1-phenyl-4-[4-chlor-phenyl]-pyrazolon-(5)-imid.

γ-Phenoxy-β-imino-α-[4-chlor-phenyl]-buttersäurenitril bezw. β-Amino-γ-phenoxy-α-[4-chlor-phenyl]-crotonsäurenitril $C_{16}H_{13}ON_2Cl = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CN$ bezw. $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(NH_2):C(C_6H_4Cl) \cdot CN$. *B.* Beim Leiten von Ammoniak über γ-Phenoxy-α-[4-chlor-phenyl]-acetessigsäurenitril bei 150° (v. WALTHER, *J. pr.* [2] 83, 179). — Nadeln (aus Alkohol). F: 132°.

5. ***α-Oxo-β-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-propionsäure, [4-Oxy-3-methyl-phenyl]-brenztraubensäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$.

α-Benzimino-β-[4-methoxy-3-methyl-phenyl]-propionsäure bezw. α-Benzamino-β-[4-methoxy-3-methyl-phenyl]-acrylsäure $C_{18}H_{17}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ bezw. $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH:C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt 4-Methoxy-3-methyl-benzaldehyd mit Hippursäure, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid und erwärmt das Reaktionsprodukt mit verd. Natronlauge (FROMHERZ, HERMANNS, *H.* 91, 200). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 246°. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam α-Benzamino-β-[4-methoxy-3-methyl-phenyl]-propionsäure.

6. ***6-Oxy-4-methyl-3-acetyl-benzoesäure, 4-Methyl-5-acetyl-salicylsäure, 4-Oxy-2-methyl-acetophenon-carbonsäure-(5)*** $C_{10}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kondensation von m-Kresotinsäure und Acetylchlorid mit Hilfe von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (Höchster Farbw., D. R. P. 293905; *C.* 1916 II, 619; *Frdl.* 13, 827). — F: 204°.

(Formel: Benzolring mit CO_2H, HO·, ·CO·CH_3, CH_3)

Methylester $C_{11}H_{12}O_4 = (CH_3 \cdot CO)(CH_3)C_6H_2(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. F: 85° (Höchster Farbw., D. R. P. 293905; *C.* 1916 II, 619; *Frdl.* 13, 827).

7. ***2-Oxy-3-methyl-5-acetyl-benzoesäure, 3-Methyl-5-acetyl-salicylsäure, 4-Oxy-5-methyl-acetophenon-carbonsäure-(3)*** $C_{10}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kondensation von o-Kresotinsäure und Acetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (Höchster Farbw., D. R. P. 293905; *C.* 1916 II, 619; *Frdl.* 13, 827). — Nadeln. F: 212°.

(Formel: Benzolring mit CO_2H, HO·, CH_3·, ·CO·CH_3)

8. ***6-Oxy-3-methyl-5-acetyl-benzoesäure, 5-Methyl-3-acetyl-salicylsäure, 2-Oxy-5-methyl-acetophenon-carbonsäure-(3)*** $C_{10}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kondensation von p-Kresotinsäure und Acetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (Höchster Farbw., D. R. P. 293905; *C.* 1916 II, 619; *Frdl.* 13, 827). — F: 139°.

(Formel: Benzolring mit CO_2H, ·OH, CH_3·, ·CO·CH_3)

Methylester $C_{11}H_{12}O_4 = (CH_3 \cdot CO)(CH_3)C_6H_2(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. F: 63° (Höchster Farbw., D. R. P. 293905; *C.* 1916 II, 619; *Frdl.* 13, 827).

4. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{12}O_4$.

1. ***δ-Oxy-γ-oxo-α-phenyl-butan-β-carbonsäure, γ-Oxy-β-oxo-α-benzyl-buttersäure, γ-Oxy-α-benzyl-acetessigsäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = HO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$.

γ-Äthoxy-α-benzyl-acetessigsäureäthylester $C_{15}H_{20}O_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man setzt die Natrium-Verbindung des γ-Äthoxy-acetessigsäureäthyl-

esters in alkoh. Lösung mit Benzylchlorid um (SOMMELET, *C. r.* **154**, 708; *Bl.* [4] **29**, 563). — Kp_{14}: 185—187°. D_4^{16}: 1,073 (S., *Bl.* [4] **29**, 563). — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge α'-Äthoxy-α-benzyl-aceton. Liefert mit Hydrazinhydrat in Alkohol 3-Äthoxymethyl-4-benzyl-pyrazolon-(5). — Gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung (S., *Bl.* [4] **29**, 563).

2. ***α-Oxo-α-[2-oxy-phenyl]-butan-β-carbonsäure, α-[2-Oxy-benzoyl]-buttersäure, α-Salicoyl-buttersäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

α-[2-Methoxy-benzoyl]-buttersäureäthylester $C_{14}H_{18}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Methoxy-benzoylessigsäureäthylester mit Äthyljodid und Natriumäthylat in Alkohol (v. AUWERS, *B.* **52**, 127). — Kp_{12}: 175—180° (geringe Zersetzung).

5. γ-Oxo-ε-[4-oxy-phenyl]-pentan-α-carbonsäure, γ-Oxo-ε-[4-oxy-phenyl]-n-capronsäure $C_{12}H_{14}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

γ-Oxo-ε-[4-methoxy-phenyl]-n-capronsäure $C_{13}H_{16}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man hydriert das Natriumsalz der δ-Anisal-lävulinsäure in wäßr. Lösung in Gegenwart von kolloidalem Palladium (BORSCHE, *B.* **47**, 1112). — Nadeln (aus Wasser). F: 87—88°.

Äthylester $C_{15}H_{20}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Erstarrt in einer Kältemischung zu Krystallen, die unterhalb 0° wieder schmelzen (BORSCHE, *B.* **47**, 1112). Kp_{12}: 209—210°. — Liefert ein Phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 108°.

6. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{13}H_{16}O_4$.

1. ***γ-Oxy-ε-oxo-α-phenyl-hexan-γ-carbonsäure, β-Phenäthyl-acetonyl-glykolsäure*** $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzyl-brenztraubensäure und überschüssigem Aceton in der Kälte in Gegenwart von Natronlauge (BOUGAULT, *C. r.* **155**, 478; *J. Pharm. Chim.* [7] **6**, 342). — Krystalle mit 1 H_2O. Schmilzt bei 61°, wasserfrei bei 98°. Löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und siedendem Benzol, schwerer in Äther, unlöslich in Wasser. — Wird durch siedende verdünnte Natronlauge zersetzt. Bei der Einw. von siedender verdünnter Salzsäure entsteht ε-Oxo-α-phenyl-γ-hexylen-γ-carbonsäure (B.; vgl. CORDIER, *C. r.* **186**, 869).

2. ***α-Oxy-γ-methyl-γ-benzoyl-butan-α-carbonsäure, α-Oxy-γ-methyl-γ-benzoyl-n-valeriansäure*** $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von ω.ω-Dimethyl-ω-allyl-acetophenon mit einer 3 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat in alkal. Lösung in der Kälte (MEYERINGH, HALLER, *C. r.* **158**, 1960). — Krystalle (aus Wasser). F: 152°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in kaltem Wasser. — $AgC_{13}H_{15}O_4$. Schwärzt sich am Licht.

3. ***γ-[2-Oxy-benzoyl]-pentan-γ-carbonsäure, α-Äthyl-α-[2-oxy-benzoyl]-buttersäure, Diäthyl-salicoyl-essigsäure*** $C_{13}H_{16}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2H$.

γ-[2-Methoxy-benzoyl]-pentan-γ-carbonsäureäthylester $C_{16}H_{22}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von α-[2-Methoxy-benzoyl]-buttersäureäthylester mit Äthyljodid und Natriumäthylat in Alkohol (v. AUWERS, *B.* **52**, 127). — Fast farbloses, zähflüssiges Öl. Kp_{12}: 175—176°. $D_4^{12,3}$: 1,0931. $n_\alpha^{12,3}$: 1,5127; $n_D^{12,3}$: 1,517; $n_\beta^{12,3}$: 1,5287; $n_\gamma^{12,3}$: 1,5391.

7. Santoninsäure $C_{15}H_{20}O_4$, s. nebenstehende Formel[1]) *(S. 962)*.

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad CH_3 \\ HC{=}CH{-}\overset{|}{C}{-}CH_2{-}CH_2 \\ \;| \qquad\qquad\; | \qquad\qquad\;\; | \\ OC{-}C(CH_3){=}C{-}CH(OH){-}CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H \end{array}$$

Brechungsindices der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 411. — Geschwindigkeit des Übergangs in Santonin bei 100°: WIENHAUS, v. OETTINGEN, *A.* **397**, 241. Das Natriumsalz liefert bei der Hydrierung mit 2 Mol Wasserstoff in wäßr. Lösung in Gegenwart von kolloidalem Palladium ein Gemisch von α- und β-Santonansäure (S. 458) (WIE., v. OE., *A.* **397**, 236); bei der Hydrierung mit 1 Mol Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz erhielt CUSMANO (*R. A. L.* [5] **22** I, 508, 711; *A.* **400**, 332) neben Santonin und β-Santonansäure (S. 458) eine geringe Menge Dihydrosantonin vom Schmelzpunkt 99° (Syst. No. 2478).

[1]) Die obenstehende Konstitution ergibt sich aus den nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] veröffentlichten Arbeiten von CLEMO, HAWORTH, WALTON (*Soc.* **1929**, 2368; **1930**, 1110).

Oxim $C_{15}H_{21}O_4N = C_{14}H_{18}(OH)(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Versetzen der alkal. Lösung des α-Santoninoxims (F: 230°) mit der äquivalenten Menge Mineralsäure (CUSMANO, *R. A. L.* [5] 21 II, 799). — Krystalle mit $3^1/_2H_2O$. Reagiert stark sauer. Schmilzt bei 80°; spaltet bei weiterem Erwärmen Wasser ab unter Rückbildung von α-Santoninoxim. Geht auch beim Erwärmen mit verd. Säuren, beim Umkrystallisieren aus 90%igem Alkohol und bei langem Aufbewahren im Exsiccator über konz. Schwefelsäure in α-Santoninoxim über.

Oxim des Methylesters $C_{16}H_{23}O_4N = C_{14}H_{18}(OH)(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$.

a) Bei 184° schmelzende Form. *B.* Neben der bei 196° schmelzenden Form beim Behandeln von β-Santoninoxim (F: 216—218°) mit je 2 Mol Natronlauge und Dimethylsulfat (CUSMANO, *R. A. L.* [5] 21 II, 799). — Farblose Nadeln. Wird am Licht langsam gelb. F: 184°. Löslich in Alkohol und Eisessig. Schwer löslich in Säuren und Alkalien. Wird aus der alkal. Lösung durch Kohlendioxyd unverändert ausgefällt.

b) Bei 185° schmelzende Form. *B.* Beim Behandeln von α-Santoninoxim (F: 230°) mit je 2 Mol Dimethylsulfat und Natronlauge (C., *R. A. L.* [5] 21 II, 800). — Prismen (aus Alkohol). F: 185°. Schwer löslich in Säuren und Alkalien.

c) Bei 196° schmelzende Form. *B.* s. o. bei der bei 184° schmelzenden Form. — Nadeln. F: 196° (C., *R. A. L.* [5] 21 II, 799). Ist in Alkohol und Eisessig leichter löslich als die bei 184° schmelzende Form. Ziemlich leicht löslich in verd. Säuren.

d) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_4$.

1. α-Oxo-γ-[4-oxy-phenyl]-β-propylen-α-carbonsäure, α-Oxo-γ-[4-oxy-phenyl]-vinylessigsäure, 4-Oxy-cinnamoylameisensäure, 4-Oxy-benzalbrenztraubensäure $C_{10}H_8O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CO_2H$.

4-Methoxy-benzalbrenztraubensäure, Anisalbrenztraubensäure $C_{11}H_{10}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CO_2H$ *(S. 965)*. Gelbliche Nadeln mit $^1/_2$Mol Alkohol (aus Alkohol). Schmilzt (alkoholhaltig ?) bei 81° (CIUSA, *G.* 49 I, 170); F: 130° (LUBRZYNSKA, SMEDLEY, *Biochem. J.* 7, 377). Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und in heißem Wasser (C.). — Gibt mit Wasserstoffperoxyd in alkoh. Lösung 4-Methoxy-zimtsäure (L., SM.). — $NaC_{11}H_9O_4$. Blättchen (aus Alkohol) (C.).

2. 2-Oxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(2)(?) $C_{11}H_{10}O_4 = C_6H_4\langle{CH_2\cdot CH_2 \atop CO—C(OH)\cdot CO_2H}$ (?). *B.* Bei der Oxydation von 3.4-Dihydro-naphthoesäure-(2) mit sehr verdünnter alkalischer Permanganat-Lösung (DERICK, KAMM, *Am. Soc.* 38, 417). — Wasserhaltige Krystalle (aus Wasser). F: 119—120°. — Gibt bei weiterer Oxydation Hydrozimtsäure-o-carbonsäure.

3. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{12}O_4$.

1. *γ-Oxo-ε-[4-oxy-phenyl]-δ-amylen-α-carbonsäure, δ-[4-Oxy-benzal]-lävulinsäure* $C_{12}H_{12}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

δ-[4-Methoxy-benzal]-lävulinsäure, δ-Anisal-lävulinsäure $C_{13}H_{14}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Anisaldehyd und Lävulinsäure in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (BORSCHE, *B.* 47, 1111). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 131—132° (B., *B.* 47, 1111). — Das Natriumsalz liefert beim Hydrieren in wäßr. Lösung in Gegenwart von kolloidalem Palladium γ-Oxo-ε-[4-methoxy-phenyl]-n-capronsäure (B., *B.* 47, 1112). Beim Umsetzen des Natriumsalzes mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad entsteht die Verbindung

$C_6H_4\langle{C=\!=\!=C—CH \atop CO>O\ \ OC—O—C\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3}$ (Syst. No. 2835) (B., *B.* 47, 2721). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünlichgelb (B., *B.* 47, 1111).

δ-[4-Methoxy-benzal]-lävulinsäureäthylester, δ-Anisal-lävulinsäureäthylester $C_{15}H_{18}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von δ-Anisal-lävulinsäure mit alkoh. Schwefelsäure (BORSCHE, *B.* 47, 1111). — Nadeln. F: 64,5°.

2. *δ-Oxo-α-[4-oxy-phenyl]-α-amylen-β-carbonsäure, α-[4-Oxy-benzal]-lävulinsäure* $C_{12}H_{12}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$.

Semicarbazon des α-Anisal-lävulinsäureäthylesters $C_{16}H_{21}O_4N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Bis-[5-oxo-2-methyl-4-anisal-tetrahydrofuryl-(2)]-äther (Syst. No. 2532) mit wäßrig-alkoholischer Soda-Lösung und Behandeln der neutralen Anteile des Reaktionsproduktes mit Semicarbazid in Alkohol (BORSCHE, *B.* **48**, 845). — Blättchen (aus Alkohol oder Essigsäure). F: 203—204°.

e) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_4$.

1. 1-Oxy-3-oxo-inden-carbonsäure-(2), Oxyindon-carbonsäure

$C_{10}H_6O_4 = C_6H_4 \langle {}^{CO}_{C(OH)} \rangle C \cdot CO_2H$ ist desmotrop mit α.γ-Diketo-hydrinden-β-carbonsäure $C_6H_4 \langle {}^{CO}_{CO} \rangle CH \cdot CO_2H$, S. 397.

Methoxyindoncarbonsäure-äthylester $C_{13}H_{12}O_4 = C_6H_4 \langle {}^{CO}_{C(O \cdot CH_3)} \rangle C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Menge neben 1.3-Dioxo-2-methyl-hydrinden-carbonsäure-(2)-äthylester bei der Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz des Oxyindoncarbonsäureäthylesters (S. 397) bei 0° (HANTZSCH, GAJEWSKI, *A.* **392**, 305). — Wurde nicht rein erhalten. Gelbe Fällung (aus Benzol + Petroläther). F: 38—41°. — Liefert beim Erhitzen auf 100° oder beim Behandeln mit Säuren Indandion-(1.3).

Benzoyloxyindoncarbonsäure-äthylester $C_{19}H_{14}O_5 = C_6H_4 \langle {}^{CO}_{C(O \cdot CO \cdot C_6H_5)} \rangle C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man kocht das Silbersalz des Oxyindoncarbonsäureäthylesters mit Benzoylchlorid in Benzol (HANTZSCH, GAJEWSKI, *A.* **392**, 306). — Orangefarbene Krystalle (aus Benzol). F: 146—148°. Ultraviolettes Absorptionsspektrum: H., *A.* **392**, 295. — Liefert beim Erwärmen mit Natronlauge Benzoesäure und Bindon.

2. 2-Phenyl-bicyclo-[0.3.4]-nonanol-(6)-on-(4)-carbonsäure-(3), 8-Oxy-6-oxo-4-phenyl-oktahydroinden-carbonsäure (5)

$C_{16}H_{18}O_4 = H_2C \langle {}^{CH_2 \cdot CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH \cdot CO_2H}_{CH_2 \cdot C(OH) - CH_2 - CO} \rangle$.

Äthylester $C_{18}H_{22}O_4 = HO \cdot C_9H_{11}O(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei Benzalacetessigester, S. 346.

f) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_4$.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{12}H_8O_4$.

1. *[4-Oxy-naphthoyl-(1)]-ameisensäure, [4-Oxy-naphthyl-(1)]-glyoxylsäure* $C_{12}H_8O_4 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CO_2H$.

Äthyläther, [4-Äthoxy-naphthyl-(1)]-glyoxylsäure $C_{14}H_{12}O_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CO_2H$ *(S. 969)*. *B.* Beim Kochen von 4-Äthoxy-1-acetyl-naphthalin mit Permanganat in alkal. Lösung (KAMM, MCCLUGAGE, LANDSTROM, *Am. Soc.* **39**, 1246). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 162°. Löslich in verd. Essigsäure. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung 4-Äthoxy-naphthoesäure-(1).

2. *2-Oxy-1¹-oxo-1-methyl-naphthalin-carbonsäure-(3), 3-Oxy-4-formyl-naphthoesäure-(2), 2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-carbonsäure-(3)* $C_{12}H_8O_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 969)*. Verwendung zur Darstellung von nachchromierbaren Säurefarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 216686, 217571; *C.* **1910** I, 132, 590; *Frdl.* **10**, 207, 212.

[Formel: Naphthalinring mit CHO, ·OH, ·CO₂H]

2. α-Oxo-β-[2-oxy-naphthyl-(1)]-propionsäure, [2-Oxy-naphthyl-(1)]-brenztraubensäure $C_{13}H_{10}O_4 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$.

Methyläther, [2-Methoxy-naphthyl-(1)]-brenztraubensäure $C_{14}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Neben 2-Methoxy-1-methyl-naphthalin beim Kochen des durch

Erhitzen von 2-Methoxy-naphthaldehyd-(1) mit Hippursäure, Acetanhydrid und Natriumacetat erhältlichen 2-Phenyl-4-[2-methoxy-naphthyl-(1)-methylen]-oxazolons-(5) (Syst. No. 4300) mit verd. Natronlauge (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 95, 58). — Krystalle (aus Ligroin). F: 119° bis 120°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Petroläther. — Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Essigsäure [2-Methoxy-naphthyl-(1)]-essigsäure.

3. **γ-Oxo-γ-[4-oxy-naphthyl-(1)]-buttersäure, β-[4-Oxy-naphthoyl-(1)]-propionsäure** $C_{14}H_{12}O_4 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Äthyläther, β-[4-Äthoxy-naphthoyl-(1)]-propionsäure $C_{16}H_{16}O_4 = C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Naphthol-äthyläther und Bernsteinsäureanhydrid in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (GIUA, *G.* 47 I, 91). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 198°. Löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, schwerer in Wasser, unlöslich in Petroläther. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbgrüne Färbung.

β-[4-Äthoxy-naphthoyl-(1)]-propionsäuremethylester $C_{17}H_{18}O_4 = C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit methylalkoholischer Schwefelsäure (GIUA, *G.* 47 I, 92). — Blättchen. F: 70—71°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Aceton, unlöslich in Petroläther.

g) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_4$.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{10}O_4$.

1. ***2'-Oxy-α-oxo-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-[2-Oxy-benzoyl]-benzoesäure, 2'-Oxy-benzophenon-carbonsäure-(2)*** $C_{14}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Phenol und Aluminiumchlorid in Acetylentetrachlorid, neben 2-[4-Oxy-benzoyl]-benzoesäure und Phenolphthalein; Trennung durch Krystallisation aus Nitrobenzol (ULLMANN, SCHMIDT, *B.* 52, 2106). — Spieße (aus Essigsäure). F: 171—172° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, in Aceton und Nitrobenzol in der Wärme, schwer löslich in Benzol und in heißem Wasser. Löst sich bei 20° in 900 Tln. Wasser. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe.

OH CO₂H
⬡·CO·⬡

2-[2-Oxy-benzoyl]-benzoesäureäthylester $C_{16}H_{14}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen der Säure (s. o.) mit alkoh. Salzsäure (BAYER & Co., D.R.P. 289336; *C.* 1914 I, 508; *Frdl.* 11, 1170). — F: 62°.

2-[5-Chlor-2-oxy-benzoyl]-benzoesäure, 5'-Chlor-2'-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_9O_4Cl = HO\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Neben 4-Chlor-1-oxy-anthrachinon aus 4-Chlor-phenol und Phthalsäureanhydrid durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 140° bis 145° (ULLMANN, D.R.P. 282493; *C.* 1915 I, 643; *Frdl.* 12, 427). — Gelbliche Krystalle. F: 202°. In der Wärme leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. — Beim Erhitzen mit Schwefelsäuremonohydrat entsteht 4-Chlor-1-oxy-anthrachinon.

2-[3.5-Dichlor-2-oxy-benzoyl]-benzoesäure, 3'.5'-Dichlor-2'-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_8O_4Cl_2 = HO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Neben 2.4-Dichlor-1-oxy-anthrachinon aus 2.4-Dichlor-phenol und Phthalsäureanhydrid durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 140—145° (ULLMANN, D.R.P. 282493; *C.* 1915 I, 643; *Frdl.* 12, 427). — Leicht löslich in siedendem Alkohol und Benzol. — Gibt bei der Einw. von Schwefelsäure 2.4-Dichlor-1-oxy-anthrachinon.

3.4.5.6-Tetrachlor-2-[2-oxy-benzoyl]-benzoesäure, 3.4.5.6-Tetrachlor-2'-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_6O_4Cl_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von Tetrachlorphthalsäureanhydrid und Phenol mit Aluminiumchlorid in Acetylentetrachlorid auf 125° (ULLMANN, SCHMIDT, *B.* 52, 2116). — Blättchen (aus Xylol und Essigsäure). F: 216—218° (korr.). — Gibt beim Kochen mit Natronlauge 2.3.4-Trichlor-xanthoncarbonsäure-(1).

2-[5-Brom-2-oxy-benzoyl]-benzoesäure, 5'-Brom-2'-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_9O_4Br = HO\cdot C_6H_3Br\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Brom-phenol und Phthalsäureanhydrid durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 140—145° (ULLMANN, D.R.P. 282493; *C.* 1915 I, 643; *Frdl.* 12, 427). — Leicht löslich in Alkohol und siedendem Toluol. — Gibt bei der Einw. von Schwefelsäure 4-Brom-1-oxy-anthrachinon.

2. ***3'-Oxy-α-oxo-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-[3-Oxy-benzoyl]-benzoesäure, 3'-Oxy-benzophenon-carbonsäure-(2)*** $C_{14}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel.

HO CO₂H
⬡·CO·⬡

2-[3-Oxy-benzoyl]-benzoesäureäthylester $C_{16}H_{14}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man diazotiert 2-[3-Amino-benzoyl]-benzoesäureäthylester (Syst. No. 1916) in schwefelsaurer Lösung und verkocht die Diazoverbindung (BAYER & Co., D.R.P. 279201; *C.* 1914 II, 1175; *Frdl.* 12, 897). — Prismen (aus Benzol). F: 91—93°.

3. ***4'-Oxy-a-oxo-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-[4-Oxy-benzoyl]-benzoesäure, 4'-Oxy-benzophenon-carbonsäure-(2)*** $C_{14}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel (*S. 970*). *B.* Neben 2-[2-Oxy-benzoyl]-benzoesäure und Phenolphthalein beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Phenol und Aluminiumchlorid in Acetylentetrachlorid; Trennung durch Krystallisation aus Nitrobenzol (ULLMANN, SCHMIDT, *B.* 52, 2106). — Blättchen (aus Wasser). F: 210° (korr.) (U., SCH.), 213° (Zers.) (ORNDORFF, MURRAY, *Am. Soc.* 39, 680). Löslich in Nitrobenzol, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (U., SCH.). Löslich in Alkalien mit schwach gelber Farbe (U., SCH.). — Gibt beim Erhitzen auf 200—204° Bis-[3-(4-oxy-phenyl)-phthalidyl-(3)]-äther, beim Kochen mit Acetanhydrid 3-Acetoxy-3-[4-acetoxy-phenyl]-phthalid (O., M.). Liefert beim Erhitzen mit Phenol auf 180° Phenolphthalein, mit Resorcin zwei Phenolresorcinphthaleine, mit Anilin Phenolanilinphthaleinanilid (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3428) (O., M.). — Das Natriumsalz schmeckt süß (COHN, *P. C. H.* 55, 743).

$HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Formel)

$H_2N\cdot C_6H_4\diagdown\diagup C_6H_4\cdot OH$
$C_6H_4<^{C}_{CO}>N\cdot C_6H_5$

3.4.5.6-Tetrachlor-2-[4-methoxy-benzoyl]-benzoesäure, 3.4.5.6-Tetrachlor-4'-methoxy-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_8O_4Cl_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Tetrachlorphthalsäureanhydrid und Anisol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (ORNDORFF, MURRAY, *Am. Soc.* 39, 686). — Nadeln mit $^1/_2C_6H_6$ (aus Benzol). Schmilzt bei allmählichem Erhitzen bei 182°, bei schnellem Erhitzen bei 125° (Zers.). Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, löslich in heißem Benzol, unlöslich in kaltem Benzol, in Wasser und Ligroin. — Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid 4.5.6.7-Tetrachlor-3-acetoxy-3-[4-methoxy-phenyl]-phthalid. — $NaC_{15}H_7O_4Cl_4 + 5H_2O$. Blättchen (aus Wasser). F: 275° (Zers.). Verliert beim Aufbewahren an der Luft $1^1/_2H_2O$. — $KC_{15}H_7O_4Cl_4 + 4H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 145°, wasserfrei bei 245—248° (Zers.). Verwittert beim Aufbewahren.

2-[4-Mercapto-benzoyl]-benzoesäure, 4'-Mercapto-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{10}O_3S = HS\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 4'-Chlor-benzophenon-carbonsäure-(2) mit Natriumhydrosulfid auf 170° (BASF, D.R.P. 247412; *C.* 1912 II, 166; *Frdl.* 11, 603). — Weiße oder schwach gelbliche Flocken. — Spaltet leicht H_2S ab. Beim Durchleiten von Luft durch die alkal. Lösung entsteht Bis-[4-(2-carboxy-benzoyl)-phenyl]-disulfid (s. u.). Das Natriumsalz liefert beim Erhitzen mit Schwefelsäure (D: 1,84) auf 150° Di-[anthrachinonyl-(2)]-disulfid.

2-[4-Phenylmercapto-benzoyl]-benzoesäure, 4'-Phenylmercapto-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{20}H_{14}O_3S = C_6H_5\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Diphenylsulfid mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (SCHOLL, SEER, *B.* 44, 1236 Anm.). — Krystalle (aus Ligroin). F: 121—122°. Schwer löslich in Ligroin, leichter in Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Wird durch konz. Schwefelsäure bei 60° sulfuriert. Beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 270° erhält man 2-Phenylmercapto-anthrachinon; mit konz. Schwefelsäure bei höherer Temperatur entsteht eine Sulfonsäure dieser Verbindung. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett. — Ammoniumsalz. Nadeln. F: 171°. Schwer löslich.

Bis-[4-(2-carboxy-benzoyl)-phenyl]-disulfid $C_{28}H_{18}O_6S_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot S\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch mehrstündiges Einleiten von Luft in eine alkal. Lösung von 4'-Mercapto-benzophenon-carbonsäure-(2) (s. o.) (BASF, D.R.P. 247412; *C.* 1912 II, 166; *Frdl.* 11, 603). — Gelbliches Pulver. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Mit gelblicher Farbe löslich in verd. Sodalösung. — Beim Erhitzen mit Schwefelsäure (D: 1,84) auf 150° erhält man Di-[anthrachinonyl-(2)]-disulfid.

2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{12}O_4$.

1. ***4'-Oxy-a-oxo-2'-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-[4-Oxy-2-methyl-benzoyl]-benzoesäure, 4'-Oxy-2'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit m-Kresol und Aluminiumchlorid in Acetylentetrachlorid, neben 2'-Oxy-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) und m-Kresolphthalein; Trennung durch Krystalli-

$HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Formel)

sation aus Nitrobenzol (ULLMANN, SCHMIDT, *B.* **52**, 2104). — Blättchen (aus Wasser). F: 219° bis 220° (korr.). Löslich in heißem Nitrobenzol, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. Löslich in Alkalien mit schwach gelber Farbe.

2. *2'-Oxy-α-oxo-3'-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-[2-Oxy-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure, 2'-Oxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)* $C_{15}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel (*S. 973*). *B.* Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit o-Kresol und Aluminiumchlorid in Acetylentetrachlorid, neben 4'-Oxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) und o-Kresolphthalein; Trennung durch Krystallisation aus Nitrobenzol (ULLMANN, SCHMIDT, *B.* **52**, 2105). — Spieße (aus Essigsäure). F: 196—197° (korr.). Sehr leicht löslich in heißem Nitrobenzol, leicht in Alkohol, Äther, Eisessig, warmem Aceton und Toluol, schwer löslich in heißem Wasser. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe.

H₃C OH CO₂H — ⬡·CO·⬡

3.4.5.6-Tetrachlor-2-[2-oxy-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure, 3.4.5.6-Tetrachlor-2'-oxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_8O_4Cl_4 = CH_3\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit o-Kresol und Aluminiumchlorid in Acetylentetrachlorid (ULLMANN, SCHMIDT, *B.* **52**, 2116). — Gelbliche Platten (aus Essigsäure). F: 222—225° (korr.). Löslich in Ammoniak mit gelber Farbe. — Liefert beim Kochen mit Natronlauge 2.3.4-Trichlor-5-methyl-xanthon-carbonsäure-(1).

3. *3'(oder 2')-Oxy-α-oxo-2'(oder 3')-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-[3 (oder 2)-Oxy-2 (oder 3)-methyl-benzoyl]-benzoesäure, 3' (oder 2')-Oxy-2' (oder 3')-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)* $C_{15}H_{12}O_4$ (nebenstehende Formel oder Formel bei No. 2).

HO CH₃ CO₂H — ⬡·CO·⬡

3.6-Dichlor-2-[3 (oder 2)-oxy-2 (oder 3)-methyl-benzoyl]-benzoesäure, 3.6-Dichlor-3' (oder 2')-oxy-2'(oder 3')-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{10}O_4Cl_2 = CH_3\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von [3.6-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid und o-Kresolmethyläther in Gegenwart von Aluminiumchlorid (WALSH, WEIZMANN, *Soc.* **97**, 691). — Nadeln (aus Eisessig). F: 183°. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure und Borsäure 5.8-Dichlor-2(oder 1)-oxy-1 (oder 2)-methyl-anthrachinon.

4. *4'-Oxy-α-oxo-3'-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-[4-Oxy-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure, 4'-Oxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)* $C_{15}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel (*S. 973*). *B.* Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit o-Kresol und Aluminiumchlorid in Acetylentetrachlorid, neben 2'-Oxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) und o-Kresolphthalein; Trennung durch Krystallisation aus Nitrobenzol (ULLMANN, SCHMIDT, *B.* **52**, 2105). — Blättchen (aus Wasser). F: 224—226° (korr.). Löslich in heißem Nitrobenzol, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. Löslich in Alkalien mit schwach gelber Farbe. — Das Natriumsalz schmeckt süß mit bitterem Beigeschmack (COHN, *P. C. H.* **55**, 743).

CH₃ CO₂H — HO·⬡·CO·⬡

5. *6'-Oxy-α-oxo-3'-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-[6-Oxy-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure, 6'-Oxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)* $C_{15}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel (*S. 974*). *B.* Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit p-Kresol und Aluminiumchlorid in Acetylentetrachlorid (ULLMANN, SCHMIDT, *B.* **52**, 2102; U., D. R. P. 292066; *C.* **1916** I, 1211; *Frdl.* **13**, 429). — Spieße (aus Benzol). F: 194—195° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, in Benzol und Toluol in der Wärme, sehr wenig löslich in heißem Wasser. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. — Beim Erwärmen mit starker Schwefelsäure auf dem Wasserbade entsteht 4-Oxy-1-methyl-anthrachinon.

CH₃ CO₂H — ⬡·CO·⬡ — OH

2-[6-Oxy-3-methyl-benzoyl]-benzoesäureäthylester $C_{17}H_{16}O_4 = CH_3\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. F: 50° (BAYER & Co., D. R. P. 269336; *C.* **1914** I, 508; *Frdl.* **11**, 1170).

2-[5-Chlor-6-oxy-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure, 5'-Chlor-6'-oxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{11}O_4Cl = CH_3\cdot C_6H_2Cl(OH)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit 2-Chlor-p-kresol und Aluminiumchlorid in Acetylentetrachlorid (ULLMANN, D. R. P. 292066; *C.* **1916** I, 1211; *Frdl.* **13**, 429). — Krystalle. F: 183°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol. — Beim Erwärmen mit 100%iger Schwefelsäure auf 100° erhält man 3-Chlor-4-oxy-1-methyl-anthrachinon.

3.4.5.6-Tetrachlor-2-[6-oxy-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure, 3.4.5.6-Tetrachlor-6'-oxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_8O_4Cl_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO \cdot C_6Cl_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit p-Kresol und Aluminiumchlorid in Acetylentetrachlorid auf 125° (ULLMANN, SCHMIDT, *B.* **52**, 2113; U., D. R. P. 292066; *C.* **1916** I, 1211; *Frdl.* **12**, 429). — Gelbliche Platten (aus Xylol). F: 232—235° (korr.) (je nach der Schnelligkeit des Erhitzens) (U., SCH.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, warmem Methanol, Eisessig, Xylol und Aceton, löslich in heißem Benzol (U., SCH.). Löslich in Alkalien mit gelber Farbe; löslich in Ammoniak (U., SCH.). — Beim Kochen mit Alkalien entsteht 2.3.4-Trichlor-7-methyl-xanthon-carbonsäure-(1) (U., SCH.). Beim Erwärmen mit Thionylchlorid in Benzol und Erhitzen des entstandenen Chlorids auf 200° erhält man 5.6.7.8-Tetrachlor-4-oxy-1-methyl-anthrachinon (U.).

6. ***5' (oder 6') - Oxy-a-oxo-2' (oder 3')-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-[5 (oder 6)-Oxy-2 (oder 3)-methyl-benzoyl]-benzoesäure, 5' (oder 6')-Oxy-2' (oder 3')-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_{12}O_4$ (nebenstehende Formel oder Formel unter No. 5).

CH_3 (oben am linken Ring), CO_2H (oben am rechten Ring), OH (unten am linken Ring): $C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_4$

3.6-Dichlor-2-[5 (oder 6)-oxy-2 (oder 3)-methyl-benzoyl]-benzoesäure, 3.6-Dichlor-5' (oder 6')-oxy-2' (oder 3')-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{10}O_4Cl_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. v. KNESEBECK, ULLMANN, *B.* 55, 309. — *B.* Beim Erhitzen von [3.6-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid mit p-Kresol-methyläther und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (WALSH, WEIZMANN, *Soc.* **97**, 689). — Nadeln (aus Methanol). F: 173°. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure und Borsäure 5.8-Dichlor-4-oxy-1-methyl-anthrachinon.

3.6-Dichlor-x-brom-2-[5 (oder 6)-oxy-2 (oder 3)-methyl-benzoyl]-benzoesäure, 3.6-Dichlor-x-brom-5' (oder 6')-oxy-2' (oder 3')-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_9O_4Cl_2Br = CH_3 \cdot C_{13}H_4OCl_2Br(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Bromieren der vorangehenden Verbindung mit 1 Mol Brom auf dem Wasserbad (WALSH, WEIZMANN, *Soc.* **97**, 689). — Gelbliche Nadeln (aus Methanol). F: 188°. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure eine geringe Menge eines Anthrachinons vom Schmelzpunkt 242°.

7. ***2'-Oxy-a-oxo-4'-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-[2-Oxy-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure, 2'-Oxy-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel (*S. 974*). *B.* Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit m-Kresol und Aluminiumchlorid in Acetylentetrachlorid, neben 4'-Oxy-2'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) und m-Kresolphthalein; Trennung durch Krystallisation aus Nitrobenzol (ULLMANN, SCHMIDT, *B.* **52**, 2104). — Spieße (aus Essigsäure). F: 211—212° (korr.). Sehr leicht löslich in heißem Nitrobenzol und Aceton, leicht in Alkohol, Äther und Eisessig, löslich in Toluol und Xylol in der Wärme, schwer in Benzol und heißem Wasser. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe.

OH (oben am linken Ring), CO_2H (oben am rechten Ring): $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_4$

2-[5-Chlor-2-oxy-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure, 5'-Chlor-2'-oxy-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{11}O_4Cl = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(OH) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit 4-Chlor-m-kresol und Aluminiumchlorid in Acetylentetrachlorid (ULLMANN, SCHMIDT, *B.* **52**, 2108; U., D. R. P. 282493; *C.* **1915** I, 643; *Frdl.* **12**, 428). — Spieße (aus Benzol + Toluol oder aus Essigsäure). F: 205—206° (korr.) (U., SCH.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Aceton, warmem Benzol und Toluol, schwer löslich in heißem Wasser. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. — Liefert beim Erwärmen mit Schwefelsäuremonohydrat auf dem Wasserbad 1-Chlor-4-oxy-2-methyl-anthrachinon. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blutrot.

4.5-Dichlor-2-[5-chlor-2-oxy-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure, 4.5.5'-Trichlor-2'-oxy-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_9O_4Cl_3 = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(OH) \cdot CO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 4.5-Dichlor-phthalsäure mit 4-Chlor-m-kresol und Aluminiumchlorid (ULLMANN, D. R. P. 282493; *C.* **1915** I, 643; *Frdl.* **12**, 427). — Unlöslich in Äther, löslich in siedendem Alkohol oder Eisessig. — Beim Erhitzen mit Schwefelsäuremonohydrat erhält man 1.6.7-Trichlor-4-oxy-2-methyl-anthrachinon.

3.4.5.6-Tetrachlor-2-[2-oxy-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure, 3.4.5.6-Tetrachlor-2'-oxy-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_8O_4Cl_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO \cdot C_6Cl_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit m-Kresol und Aluminiumchlorid in Acetylentetrachlorid auf 125° (ULLMANN, SCHMIDT, *B.* **52**, 2115). — Gelbliche Platten (aus Eisessig). F: 226—228° (korr.). — Liefert beim Kochen mit Natronlauge 2.3.4-Trichlor-6-methyl-xanthon-carbonsäure-(1).

8. ***4'(oder 2')-Oxy-a-oxo-2'(oder 4')-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-[4(oder 2)-Oxy-2(oder 4)-methyl-benzoyl]-benzoesäure, 4'(oder 2')-Oxy-2'(oder 4')-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_{12}O_4$ (s. Formeln unter No. 1 und No. 7).

3.6-Dichlor-2-[4 (oder 2)-methoxy-2 (oder 4)-methyl-benzoyl]-benzoesäure, 3.6-Dichlor-4'(oder 2')-methoxy-2'(oder 4')-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{12}O_4Cl_2 = CH_3\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von [3.6-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid mit m-Kresol-methyläther und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (WALSH, WEIZMANN, *Soc.* 97, 691). — Nadeln (aus Äther). F: 212°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure und Borsäure geringe Mengen 5.8-Dichlor-3(oder 4)-methoxy-1(oder 2)-methyl-anthrachinon.

9. ***3'-Oxy-a-oxo-4'-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-[3-Oxy-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure, 3'-Oxy-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel.

OH CO₂H
CH₃·⟨ ⟩·CO·⟨ ⟩

2-[3-Oxy-4-methyl-benzoyl]-benzoesäureäthylester $C_{17}H_{16}O_4 = CH_3\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man diazotiert 2-[3-Amino-4-methyl-benzoyl]-benzoesäureäthylester in schwefelsaurer Lösung und verkocht das entstandene Diazoniumsalz (BAYER & Co., D. R. P. 279201; *C.* 1914 II, 1175; *Frdl.* 12, 897). — F: 130° (B. & Co., D. R. P. 269336, 279201; *C.* 1914 I, 508; II, 1175; *Frdl.* 11, 1170; 12, 897).

Bis-[2-methyl-5-(2-carboxy-benzoyl)-phenyl]-disulfid $C_{30}H_{22}O_6S_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot S\cdot S\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von diazotierter 2-[3-Amino-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure mit Natriumthioantimoniat in schwach alkal. Lösung (BASF, D. R. P. 247412; *C.* 1912 II, 166; *Frdl.* 11, 603). — Gelbe Flocken. Leicht löslich in Aceton, Alkohol und Äther, schwer in Benzol. — Beim Erwärmen mit 90%iger Schwefelsäure erhält man Bis-[3-methyl-anthrachinonyl-(2)]-disulfid. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbbraun.

3. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{16}H_{14}O_4$.

1. ***γ-Oxy-a-oxo-β.γ-diphenyl-propan-a-carbonsäure, γ-Oxy-a-oxo-β.γ-diphenyl-buttersäure*** $C_{16}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot CO_2H$ *(S. 975). B.* Aus α-Oxo-β.γ-diphenyl-γ-butyrolacton durch Auflösen in warmer Sodalösung und Fällen der Lösung mit Salzsäure in der Kälte (HEMMERLÉ, *A. ch.* [9] 7, 265). — Gelbliche Nadeln. Schmilzt bei schnellem Erhitzen unterhalb 100°. Spaltet bei langsamem Erhitzen (allmählich auch beim Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur) Wasser ab und zeigt dann den Schmelzpunkt des Ausgangsmaterials (210°). Löslich in Äther. Leicht löslich in Sodalösung.

2. ***4'(oder 5')-Oxy-a-oxo-2.3-dimethyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2'), 4(oder 5)-Oxy-2-[2.3-dimethyl-benzoyl]-benzoesäure, 4'(oder 5')-Oxy-2.3-dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2')*** $C_{16}H_{14}O_4$ (Formel I oder II). *B.* Beim Erhitzen von [4-Methoxy-phthalsäure]-anhydrid mit o-Xylol und Aluminiumchlorid, neben einer isomeren Säure(?) vom Schmelzpunkt 184° (BRADBURY, WEIZMANN, *Soc.* 105, 2750). — Krystalle (aus Eisessig). F: 228°. — Liefert beim Erhitzen mit Ätzkali auf 270° bis 280° 3-Oxy-benzoesäure. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Borsäure erhält man 6(oder 7)-Oxy-1.2-dimethyl-anthrachinon.

I. H₃C CH₃ CO₂H
⟨ ⟩·CO·⟨ ⟩·OH

II. H₃C CH₃ CO₂H
⟨ ⟩·CO·⟨ ⟩
OH

3. ***2'-Oxy-a-oxo-3'.5'-dimethyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-[2-Oxy-3.5-dimethyl-benzoyl]-benzoesäure, 2'-Oxy-3'.5'-dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2)*** $C_{16}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel. *(S. 975).* Krystalle (aus Benzol). F: 166° (ULLMANN, D. R. P. 292066; *C.* 1916 I, 1211; *Frdl.* 12, 429). Leicht löslich in Benzol.

H₃C OH CO₂H
⟨ ⟩·CO·⟨ ⟩
CH₃

4. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{17}H_{16}O_4$.

1. ***γ-Oxy-δ-oxo-β.δ-diphenyl-butan-a-carbonsäure, γ-Oxy-δ-oxo-β.δ-diphenyl-n-valeriansäure, γ-Oxy-β-phenyl-γ-benzoyl-buttersäure*** $C_{17}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von hochschmelzendem oder niedrigschmelzendem β-Phenyl-γ-benzoyl-γ-butyrolacton (Syst. No. 2483) in

alkoh. Kalilauge (KOHLER, *Am.* 46, 501). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 160° (Zers.). — Ist sehr unbeständig. Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in das niedrigschmelzende, bei Berührung mit verd. Säuren rasch in das hochschmelzende Lacton über.

2. *δ-Oxo-β-phenyl-δ-[4-oxy-phenyl]-butan-α-carbonsäure, δ-Oxo-β-phenyl-δ-[4-oxy-phenyl]-n-valeriansäure, β-Phenyl-γ-[4-oxy-benzoyl]-buttersäure* $C_{17}H_{16}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

β-Phenyl-γ-anisoyl-buttersäure $C_{18}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von [α-Phenyl-β-anisoyl-äthyl]-malonsäure auf 165—170° (HAHN, ALLBEE, *Am.* 49, 174). — Platten oder Prismen (aus Essigester). F: 152°. Mäßig löslich in heißem Essigester und Chloroform, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin. — Gibt mit 1 Mol Brom in Chloroform zwei stereoisomere γ-Brom-β-phenyl-γ-anisoyl-buttersäuren. — $KC_{18}H_{17}O_4 + H_2O$. Nadeln oder Platten (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther.

β-Phenyl-γ-anisoyl-buttersäuremethylester $C_{19}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln der Säure (s. o.) mit methylalkoholischer Salzsäure (HAHN, ALLBEE, *Am.* 49, 175). — Platten oder Prismen (aus Alkohol). F: 86°. — Gibt mit 1 Mol Brom in Chloroform zwei stereoisomere γ-Brom-β-phenyl-γ-anisoyl-buttersäuremethylester. Wird durch konzentrierte alkoholische Kalilauge verseift.

γ-Brom-β-phenyl-γ-anisoyl-buttersäure $C_{18}H_{17}O_4Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Ein Gemenge von viel höherschmelzender und wenig niedrigerschmelzender Form entsteht beim Behandeln von β-Phenyl-γ-anisoyl-buttersäure mit 1 Mol Brom in Chloroform (HAHN, ALLBEE, *Am.* 49, 176).

a) Höherschmelzende Form. Platten (aus Essigester). F: 144° (Zers.). Leicht löslich in Essigester und Chloroform, löslich in Äther, sehr wenig löslich in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff.

b) Niedrigerschmelzende Form. Krystalle (aus Essigester). F: 119°. Ist in allen Lösungsmitteln leichter löslich als die höherschmelzende Modifikation. — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt.

Beide Modifikationen lösen sich in kalter verdünnter Sodalösung unter Bildung von β-Phenyl-γ-anisoyl-γ-butyrolacton (Syst. No. 2536).

γ-Brom-β-phenyl-γ-anisoyl-buttersäuremethylester $C_{19}H_{19}O_4Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Entsteht in zwei stereoisomeren Formen beim Behandeln von β-Phenyl-γ-anisoyl-buttersäuremethylester mit 1 Mol Brom in Chloroform (HAHN, ALLBEE, *Am.* 49, 177). — Beide Formen krystallisieren aus Methanol in Platten; sie schmelzen bei 122° (überwiegende Menge) bezw. 84° und liefern beim Verseifen unter anderem β-Phenyl-γ-anisoyl-γ-butyrolacton (Syst. No. 2536) (H., A.). Beim Erhitzen mit Dimethylanilin entsteht neben anderen Produkten 2-Phenyl-3-anisoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) (H., *Am. Soc.* 38, 1533).

5. **δ-Oxy-γ-oxo-α-phenyl-β-benzyl-butan-β-carbonsäure, γ-Oxy-β-oxo-α.α-dibenzyl-buttersäure, γ-Oxy-α.α-dibenzyl-acetessigsäure** $C_{18}H_{18}O_4 = HO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$.

γ-Äthoxy-α.α-dibenzyl-acetessigsäureäthylester $C_{22}H_{26}O_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des γ-Äthoxy-acetessigsäureäthylesters und Benzylchlorid in alkoh. Lösung (SOMMELET, *C. r.* 154, 708; *Bl.* [4] 29, 564). — Öl. Kp_{14}: 243—247°. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge Dibenzylessigsäure.

6. **δ-Oxy-ε-oxo-β-methyl-γ.ε-diphenyl-pentan-β-carbonsäure, γ-Oxy-δ-oxo-α.α-dimethyl-β.δ-diphenyl-n-valeriansäure, γ-Oxy-α.α-dimethyl-β-phenyl-γ-benzoyl-buttersäure** $C_{19}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Geringe Mengen einer sehr unbeständigen, hochschmelzenden Form und eine niedrigerschmelzende Form entstehen beim Auflösen von hochschmelzendem oder niedrigschmelzendem α.α-Dimethyl-β-phenyl-γ-benzoyl-γ-butyrolacton (Syst. No. 2483) in kalter alkoholischer Kalilauge und sofortigen Ansäuern (KOHLER, HERITAGE, MACLEOD, *Am.* 46, 233). — Die niedrigerschmelzende Form bildet Nadeln (aus Äther); sie schmilzt bei 126° (bei sehr schnellem Erhitzen) und geht bei 120° allmählich in niedrigerschmelzendes α.α-Dimethyl-β-phenyl-γ-benzoyl-γ-butyrolacton über.

h) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_4$.

1. γ-Oxo-γ-phenyl-α-[4-oxy-phenyl]-α-propylen-β-carbonsäure, β-[4-Oxy-phenyl]-α-benzoyl-acrylsäure, [4-Oxy-benzal]-benzoylessigsäure, 4-Oxy-α-benzoyl-zimtsäure $C_{16}H_{12}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$.

Anisal-benzoyl-essigsäurenitril, 4-Methoxy-α-benzoyl-zimtsäurenitril $C_{17}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus Benzoylessigsäurenitril und Anisaldehyd in Alkohol in Gegenwart von Piperidin oder Kalilauge (KAUFFMANN, *B.* **50**, 527). — Hellgelbe Nadeln. F: 104°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{17}H_{14}O_4$.

1. *δ-Oxo-α-phenyl-δ-[4-oxy-phenyl]-α-butylen-β-carbonsäure, β-Phenyl-α-[4-oxy-phenacyl]-acrylsäure, α-Benzal-β-[4-oxy-benzoyl]-propionsäure, α-[4-Oxy-phenacyl]-zimtsäure* $C_{17}H_{14}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$.

α-Benzal-β-anisoyl-propionsäure, α-[4-Methoxy-phenacyl]-zimtsäure $C_{18}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus beiden Formen des Lactons der γ-Oxy-γ-[4-methoxy-phenyl]-α-benzal-vinylessigsäure $C_6H_5 \cdot CH:C \cdot CH:C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ / CO—O (Syst. No. 2516) durch Auflösen in alkoh. Kalilauge oder Natriummethylat-Lösung (HAHN, *Am. Soc.* **38**, 1531). — Prismen (aus Aceton). F: 165°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Aceton und Essigester, schwer in Wasser, fast unlöslich in Ligroin. — Entfärbt in der Kälte Permanganat-Lösung und eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff. Beim Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure entsteht die gelbe Form des Lactons der γ-Oxy-γ-[4-methoxy-phenyl]-α-benzal-vinylessigsäure.

2. *δ-Oxo-δ-phenyl-α-[4-oxy-phenyl]-α-butylen-β-carbonsäure, β-[4-Oxy-phenyl]-α-phenacyl-acrylsäure, α-[4-Oxy-benzal]-β-benzoyl-propionsäure, 4-Oxy-α-phenacyl-zimtsäure* $C_{17}H_{14}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$.

α-[3-Brom-4-methoxy-benzal]-β-benzoyl-propionsäure, 3-Brom-4-methoxy-α-phenacyl-zimtsäure $C_{18}H_{15}O_4Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CH:C(CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt das Lacton der γ-Oxy-γ-phenyl-α-[3-brom-4-methoxy-benzal]-vinylessigsäure $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CH:C \cdot CH:C \cdot C_6H_5$ / CO—O (Syst. No. 2516) mit starkem Alkali (KOHLER, CONANT, *Am. Soc.* **39**, 1711). — Wurde nicht rein erhalten. Gelbliche Nadeln. F: ca. 155°. Mit gelber Farbe löslich in Alkohol. Löslich in Alkalien. — Wird durch Säuren anscheinend in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt.

3. *γ-Phenyl-β-[4-oxy-benzoyl]-β-propylen-α-carbonsäure, γ-Phenyl-β-[4-oxy-benzoyl]-vinylessigsäure, β-Benzal-β-[4-oxy-benzoyl]-propionsäure* $C_{17}H_{14}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

β-Benzal-β-anisoyl-propionsäure $C_{18}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Phenyl-3-anisoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1) oberhalb 200°, neben anderen Produkten (HAHN, *Am. Soc.* **38**, 1531). Aus den beiden Formen des γ-Phenyl-β-anisoyl-β-propylen-α.α-dicarbonsäure-dimethylesters durch Einw. von wäßrig-alkoholischer Kalilauge (H., *Am. Soc.* **38**, 1528). Aus β-Anisoyl-propionsäureäthylester und Benzaldehyd in Natriumäthylat-Lösung (H., *Am. Soc.* **38**, 1531). — Prismen (aus Aceton). F: 124°. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Wasser; 1 g löst sich in 15 g Äther, 8 g Chloroform, 2.4 g Aceton und in 6 g Essigester. — Die wäßr. Lösung des Natriumsalzes wird durch Permanganat zu Benzaldehyd, Benzoesäure und Anissäure oxydiert. — $NaC_{18}H_{15}O_4$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 212°. Sehr leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Äther.

4. *γ-[4-Oxy-phenyl]-β-benzoyl-β-propylen-α-carbonsäure, γ-[4-Oxy-phenyl]-β-benzoyl-vinylessigsäure, β-[4-Oxy-benzal]-β-benzoyl-propionsäure* $C_{17}H_{14}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

β-[3-Brom-4-methoxy-benzal]-β-benzoyl-propionsäure $C_{18}H_{15}O_4Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CH:C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Benzoyl-propionsäuremethylester und 3-Brom-anisaldehyd in Gegenwart von Natriummethylat in Methanol (KOHLER, CONANT, *Am. Soc.* **39**, 1708). Beim Kochen von [α(oder β)-Oxy-β-(3-brom-4-methoxy-phenyl)-α-

benzoyl-äthyl]-malonsäure (S. 517) mit Wasser (K., C.). Bei längerer Einw. einer Natriummethylat-Lösung (aus „gewöhnlichem" Methanol) auf die höherschmelzende Form des [β-(3-Brom-4-methoxy-phenyl)-α-benzoyl-vinyl]-malonsäuredimethylesters (K., C., *Am. Soc.* **39**, 1708). — Krystalle (aus Chloroform). F: 178—180°.

5. ***2-Phenyl-3-[4-oxy-benzoyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1)*** $C_{17}H_{14}O_4$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot HC \diagdown$ / $C_6H_5 \cdot HC \diagup$ $>CH \cdot CO_2H$.

2-Phenyl-3-anisoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) $C_{18}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_3H_3(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt γ-Brom-β-phenyl-γ-anisoyl-buttersäuremethylester mit Dimethylanilin (HAHN, *Am. Soc.* **38**, 1533). Durch Verseifen des Methylesters (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (H.). In sehr geringer Menge beim Erhitzen von 2-Phenyl-3-anisoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1) auf ca. 200° (H.). — Prismen (aus Aceton). F: 198°. Schwer löslich in Wasser; 1 g löst sich in 514 g Äther, 87 g Chloroform, 15 g Aceton und in 35 g Essigester.

2-Phenyl-3-anisoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-methylester $C_{19}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_3H_3(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln der Säure (s. o.) mit methylalkoholischer Salzsäure (HAHN, *Am. Soc.* **38**, 1533). Man erhitzt 2-Phenyl-3-anisoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-monomethylester auf ca. 200° (H., *Am. Soc.* **38**, 1523, 1533). — Krystalle (aus Methanol). F: 121°. Sehr leicht löslich in Äther und heißem Methanol, schwerer in kaltem Alkohol, schwer in Ligroin.

6. ***[10-Oxymethyl-9.10-dihydro-phenanthryl-(9)]-glyoxylsäure*** $C_{17}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Die Salze entstehen aus dem zugehörigen Lacton (Syst. No. 2484) beim Kochen mit Alkali (BESCHKE, *A.* **398**, 293). — Die freie Säure geht beim Umkrystallisieren wieder in das Lacton über. — $AgC_{17}H_{13}O_4$. Lichtbeständiger Niederschlag.

[Formel: $HO \cdot CH_2$, $CO \cdot CO_2H$ an CH—CH zwischen zwei Benzolringen]

7. ***7-[α-Oxy-isopropyl]-fluorenon-carbonsäure-(1)*** $C_{17}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel. Diese Konstitution kommt der im *Hptw. (S. 976)* aufgeführten 7(oder 1)-[α-Oxy-isopropyl]-fluorenon-carbonsäure-(1 oder 7) zu (vgl. BUCHER, *Am. Soc.* **32**, 382).

[Formel: $(CH_3)_2C(OH) \cdot$ Fluorenon mit CO und CO_2H]

3. δ-Oxo-α-[4-oxy-phenyl]-δ-p-tolyl-α-butylen-β-carbonsäure, α-[4-Oxy-benzal]-β-p-toluyl-propionsäure, 4-Oxy-α-[4-methyl-phenacyl]-zimtsäure $C_{18}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH) \cdot CO_2H$.

α-Anisal-β-p-toluyl-propionsäuremethylester, 4-Methoxy-α-[4-methyl-phenacyl]-zimtsäuremethylester $C_{20}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Lacton der Enolform der α-Anisal-β-p-toluyl-propionsäure (Syst. No. 2516) durch Auflösen in Natriummethylat-Lösung und nachfolgendes Ansäuern (BORSCHE, *B.* **47**, 1117). — Gelbliche Nadeln. F: 92°.

4. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{19}H_{18}O_4$.

1. ***2.4-Diphenyl-cyclohexanol-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)*** $C_{19}H_{18}O_4$ = $(HO)(C_6H_5)C<\frac{CH_2 \cdot CH(C_6H_5)}{CH_2 \text{———} CO}>CH \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{21}H_{22}O_4 = (C_6H_5)_2C_6H_6O(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 977 und Hptw. Bd. VII, S. 480).* F: 168—169° (DIECKMANN, v. FISCHER, *B.* **44**, 969).

2. ***2.6-Diphenyl-cyclohexanol-(2)-on-(4)-carbonsäure-(1)*** $C_{19}H_{18}O_4$ = $OC<\frac{CH_2 \cdot C(OH)(C_6H_5)}{CH_2 \text{—} CH(C_6H_5)}>CH \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{21}H_{22}O_4 = (C_6H_5)_2C_6H_6O(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln eines Gemenges von Benzalaceton und Benzoylessigsäureäthylester oder von β-Phenyl-γ-acetyl-α-benzoyl-buttersäureäthylester mit Natriumalkoholat oder Piperidin (DIECKMANN, v. FISCHER, *B.* **44**, 971). — Nadeln (aus Alkohol). F: 216—217°. — Liefert bei Einw. von konz. Schwefelsäure 2.6-Diphenyl-cyclohexen-(2)-on-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester (D., v. F.; D., *B.* **44**, 978). Beim Kochen mit Eisessig + Salzsäure entsteht 1.3-Diphenyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (D., v. F.). Wird beim Erwärmen mit 2 Mol Natriumäthylat-Lösung gespalten; dabei tritt unter anderem Benzoylessigester auf (D., v. F.).

Azin des Äthylesters $C_{42}H_{44}O_6N_2 = [(C_6H_5)_2C_6H_6(OH)(CO_2\cdot C_2H_5):N-]_2$. *B.* Bei der Einw. von Hydrazin auf den Äthylester (S. 477) oder auf β-Phenyl-γ-acetyl-α-benzoyl-buttersäureäthylester in alkoholisch-essigsaurer Lösung (DIECKMANN, v. FISCHER, *B.* **44**, 971). — F: 248—250°. Fast unlöslich in Alkohol.

5. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{21}H_{22}O_4$.

1. ***3-Äthyl-2.6-diphenyl-cyclohexanol-(2)-on-(4)-carbonsäure-(1)*** $C_{21}H_{22}O_4 = OC<\begin{matrix}CH(C_2H_5)\cdot C(OH)(C_6H_5)\\CH_2\text{———}CH(C_6H_5)\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{23}H_{26}O_4 = (C_2H_5)(C_6H_5)_2C_6H_5O(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Propyl-styryl-keton und Benzoylessigsäureäthylester in Gegenwart von Natriumalkoholat (DIECKMANN, *B.* **45**, 2702). — Nadeln (aus Alkohol). F: 150—160°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol und Chloroform. — Gibt bei Einw. von konz. Schwefelsäure 3-Äthyl-2.6-diphenyl-cyclohexen-(2)-on-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester.

2. ***1.1-Dimethyl-2.4-diphenyl-cyclohexanol-(2)-on-(6)-carbonsäure-(3)*** $C_{21}H_{22}O_4 = OC<\begin{matrix}C(CH_3)_2\cdot C(OH)(C_6H_5)\\CH_2\text{———}CH(C_6H_5)\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{23}H_{26}O_4 = (CH_3)_2(C_6H_5)_2C_6H_4O(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Menge beim Behandeln von β-Phenyl-γ-isobutyryl-α-benzoyl-buttersäureäthylester mit Natriumäthylat oder Piperidin in Alkohol (DIECKMANN, v. FISCHER, *B.* **44**, 972). — Nadeln. F: 160°. — Wird durch Natriumäthylat gespalten.

6. β-Oxy-ζ-oxo-β-phenyl-δ-styryl-heptan-α-carbonsäure, β-Oxy-β-phenyl-δ-styryl-ε-acetyl-n-capronsäure

$C_{22}H_{24}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH:CH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben 1-Phenyl-3-styryl-cyclohexen-(6)-on-(5) aus Cinnamalacetophenon und Acetylaceton in siedender wäßrig-alkoholischer Natronlauge (SCHOLTZ, *Ar.* **254**, 552, 558). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Benzol. — Entfärbt sodaalkalische Permanganat-Lösung sofort und addiert Brom. Gibt mit Benzaldehyd in Alkohol in Gegenwart von Natronlauge 2-Phenyl-4.6-distyryl-cyclohexen-(6)-ol-(2)-carbonsäure-(1) (S. 172); reagiert analog mit anderen aromatischen Aldehyden. — Gibt ein Phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 134°. — $NaC_{22}H_{23}O_4$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

Semicarbazon $C_{23}H_{27}O_4N_3 = H_2N\cdot NH\cdot CO\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH:CH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Tafeln (aus Alkohol). F: 171° (SCHOLTZ, *Ar.* **254**, 560).

7. β-Oxy-ζ-oxo-β-p-tolyl-δ-styryl-heptan-α-carbonsäure, β-Oxy-β-p-tolyl-δ-styryl-ε-acetyl-n-capronsäure

$C_{23}H_{26}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH:CH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C(OH)(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben 1-p-Tolyl-3-styryl-cyclohexen-(6)-on-(5) aus 4-Methyl-ω-cinnamal-acetophenon und Acetylaceton in siedender wäßrig-alkoholischer Natronlauge (SCHOLTZ, *Ar.* **254**, 563). — Nadeln (aus Alkohol). F: 106°.

i) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_4$.

1. [10-Oxymethyl-phenanthryl-(9)]-glyoxylsäure

$C_{17}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus dem zugehörigen Lacton (Syst. No. 2485) beim Behandeln mit heißer alkoholischer Natronlauge (BESCHKE, *A.* **398**, 296). — Farbloser Niederschlag. — $AgC_{17}H_{11}O_4$. Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser. Beim Erhitzen des Silbersalzes entsteht das Lacton.

$HO\cdot CH_2\quad CO\cdot CO_2H$ (Phenanthren-Strukturformel)

2. 2-Phenyl-4-styryl-cyclohexanol-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)

$C_{21}H_{20}O_4 = (C_6H_5\cdot CH:CH)(HO)C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(C_6H_5)\\CH_2\text{———}CO\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$.

Äthylester (Acetessigester-Dibenzalaceton) $C_{23}H_{24}O_4 = (C_6H_5)(C_6H_5\cdot CH:CH)C_6H_6O(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 978)*. *B.* Beim Erwärmen von 100 g Dibenzalaceton mit

200 g Acetessigester und 4 g Piperidin auf dem Wasserbad (BORSCHE, *A.* 375, 161). — Nadeln (aus Alkohol). F: 131—132°. — Einwirkung von Brom in Chloroform: B. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist intensiv rotgelb.

k) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_4$.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{12}O_4$.

1. *2-[2-Oxy-naphthoyl-(1)]-benzoesäure* $C_{18}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel.

2-[2-Methoxy-naphthoyl-(1)]-benzoesäure $C_{19}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Naphthol-methyläther und Phthalsäureanhydrid (COHN, *P. C. H.* 55, 744). — Das Natriumsalz schmeckt süß.

3.4.5.6-Tetrachlor-2-[2-oxy-naphthoyl-(1)]-benzoesäure $C_{18}H_8O_4Cl_4 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot C_6Cl_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit β-Naphthol und Aluminiumchlorid in Acetylentetrachlorid (ULLMANN, SCHMIDT, *B.* 52, 2117). — Gelbliche Platten (aus Toluol oder Essigsäure). F: 214—217° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Aceton und heißem Methanol, löslich in Toluol und Nitrobenzol in der Wärme, schwer löslich in Benzol. Mit gelber Farbe löslich in Alkalien. — Liefert beim Kochen mit Alkalien 5.6.7-Trichlor-1.2-benzo-xanthon-carbonsäure-(8).

2. *2-[4-Oxy-naphthoyl-(1)]-benzoesäure* $C_{18}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel.

2-[4-Methoxy-naphthoyl-(1)]-benzoesäure $C_{19}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Umsetzen von α-Naphthol-methyläther mit Phthalsäureanhydrid in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Zerlegen der entstandenen braunen Doppelverbindung mit heißem Wasser (COHN, *P. C. H.* 55, 744). — Krystalle (aus Benzol). F: 193°. — Das Natriumsalz schmeckt bitter.

3. *2-[1-Oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure* $C_{18}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 979)*. Liefert mit Natriumnitrit in wäßr. Lösung bei 45° 2-[4-Nitroso-1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure (S. 432) (GEIGY A.-G., D. R. P. 223306; *C.* 1910 II, 349; *Frdl.* 10, 195). Gibt mit Sulfurylchlorid in Äther in der Kälte 2-[4-Chlor-1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure (GEIGY A.-G., D. R. P. 224538; *C.* 1910 II, 610; *Frdl.* 10, 196). — Verwendung zur Darstellung von Beizenfarbstoffen der Phthaleinreihe: GEIGY A.-G., D. R. P. 290508; *C.* 1916 I, 537; *Frdl.* 12, 218. — Das Natriumsalz schmeckt erst bitter, dann süß (COHN, *P. C. H.* 55, 744).

2-[1-Äthoxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure $C_{20}H_{16}O_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ [1]). *B.* Beim Erhitzen von Phthalylchlorid mit α-Naphthol-äthyläther in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (COPISAROW, WEIZMANN, *Soc.* 107, 883). — Krystalle (aus Toluol), Tafeln (aus Alkohol). F: 155—156°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot.

2-[4-Chlor-1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure $C_{18}H_{11}O_4Cl = HO \cdot C_{10}H_5Cl \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 2-[1-Oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure in Äther mit Sulfurylchlorid in der Kälte (GEIGY A.-G., D. R. P. 224538; *C.* 1910 II, 610; *Frdl.* 10, 196). — Hellgelbe Prismen (aus Benzol). F: 211°. Sehr leicht löslich in Aceton, etwas weniger leicht in Alkohol, Äther und Chloroform, ziemlich schwer in siedendem Benzol. — Beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (25% SO_3-Gehalt) und Borsäure erhält man je nach den Bedingungen 10-Chlor-9-oxy-naphthacenchinon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 673) oder 10-Chlor-9-oxy-naphthacenchinon-sulfonsäure-(x) (GEIGY A.-G., D. R. P. 226230; *C.* 1910 II, 1257; *Frdl.* 10, 582). Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen der Phthaleinreihe: GEIGY A.-G., D. R. P. 290508; *C.* 1916 I, 537; *Frdl.* 12, 220.

x-Brom-2-[1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure $C_{18}H_{11}O_4Br$. *B.* Beim Behandeln von 2-[1-Oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure mit 1 Mol Brom in 90%iger Essigsäure (GEIGY A.-G., D. R. P. 290508; *C.* 1916 I, 537; *Frdl.* 12, 218). — Citronengelbe Krystalle.

[1]) Wird nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] von SCHULENBURG (*B.*, 53, 1450) als 2-[4-Äthoxy-naphthoyl-(1)]-benzoesäure aufgefaßt.

F: 229°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen der Phthaleinreihe: GEIGY A.-G.

4. ***2.3-Diphenylen-cyclopenten-(1)-ol-(3)-on-(5)-carbonsäure-(1), Isophenanthroxylenacetessigsäure*** $C_{18}H_{12}O_4 = \begin{matrix} C_6H_4\cdot C:C(CO_2H) \\ C_6H_4\cdot C(OH)\cdot CH_2 \end{matrix} \Big> CO$.

Äthylester $C_{20}H_{16}O_4 = HO\cdot C_{17}H_{10}O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 981).*

S. 981, Zeile 4 v. u. statt „Syst. No. 2049" *lies „Bd. XV, S. 392"*.

2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{19}H_{14}O_4$.

1. ***2-Oxy-1-[4-formyl-benzyl]-naphthalin-carbonsäure-(3), 3-Oxy-4-[4-formyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)*** $C_{19}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Naphthalinring mit $\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CHO$, $\cdot OH$ und CO_2H]

3-Oxy-4-[α-chlor-4-formyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{20}H_{15}O_4Cl = OHC\cdot C_6H_4\cdot CHCl\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Terephthalaldehyd und 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Äther (LUGNER, *M.* **36**, 145). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 181°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol, Aceton und Essigester, schwerer in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser. — Die Aceton-Lösung liefert beim Kochen mit Wasser 3-Oxy-4-[α-oxy-4-formyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester (S. 499). Geschwindigkeit der Reaktion mit Wasser in Benzol-Lösung: L. Beim Kochen mit Methanol entsteht 3-Oxy-4-[α-methoxy-4-dimethoxymethyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester. Liefert beim Kochen mit Phenol und Natrium in Benzol 3-Oxy-4-[α-phenoxy-4-formyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester; reagiert analog mit p-Kresol und mit Thymol. Beim Kochen mit Anilin in Benzol erhält man 3-Oxy-4-[α-anilino-4-formyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine intensiv kirschrote Färbung, die auf Zusatz einer Spur konz. Salpetersäure in Grün übergeht. Beim Behandeln mit Eisenchlorid in Methanol entsteht eine grüne Färbung.

3-Oxy-4-[α-brom-4-formyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{20}H_{15}O_4Br = OHC\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Terephthalaldehyd und 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester in Äther mit Bromwasserstoff (LUGNER, *M.* **36**, 148). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 169—170°. Ist schwerer löslich als die vorangehende Verbindung. — Die Aceton-Lösung gibt mit Wasser bei Zimmertemperatur 3-Oxy-4-[α-oxy-4-formyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester. Geschwindigkeit der Reaktion mit Wasser in Benzol-Lösung: L. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blauviolett und wird auf Zusatz einer Spur konz. Salpetersäure grün. Mit Eisenchlorid in Methanol entsteht eine grüne Färbung.

2. ***2-Oxy-1-methyl-6-[2-carboxy-benzoyl]-naphthalin, 2-[6-Oxy-5-methyl-naphthoyl-(2)]-benzoesäure*** $C_{19}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Oxy-1-methyl-naphthalin mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid auf 60—70° (SCHOLL, NEUBERGER, *M.* **33**, 526). Beim Kochen von 2-[6-Methoxy-5-methyl-naphthoyl-(2)]-benzoesäure mit 48%iger Bromwasserstoffsäure in Eisessig (SCH., N.). — Blättchen (aus Nitrobenzol). F: 264—265° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Alkohol sowie in Chloroform und Benzol, leicht in heißem Alkohol, Eisessig und Nitrobenzol. — Gibt mit Ammoniumsulfit und Ammoniak bei 135—140° 2-[6-Amino-5-methyl-naphthoyl-(2)]-benzoesäure. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe, die schnell in Blauviolett umschlägt.

[Formel: Naphthalinring mit HO·, $CH_3\cdot$ und $\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$]

2-Methoxy-1-methyl-6-[2-carboxy-benzoyl]-naphthalin, 2-[6-Methoxy-5-methyl-naphthoyl-(2)]-benzoesäure $C_{20}H_{16}O_4 = CH_3\cdot C_{10}H_5(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 2-Methoxy-1-methyl-naphthalin mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (SCHOLL, NEUBERGER, *M.* **33**, 518). — Benzolhaltige Krystalle (aus Benzol). Schmilzt benzolfrei bei 161—163°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Eisessig. — Beim Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge entsteht 2-Methoxy-1-methyl-6-[2-carboxy-benzyl]-naphthalin (S. 170). Beim Kochen mit 48%iger Bromwasserstoffsäure in Eisessig erhält man 2-[6-Oxy-5-methyl-naphthoyl-(2)]-benzoesäure. Wird durch heiße konz. Schwefelsäure sulfuriert. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe, die rasch über Violett in Blau übergeht.

3. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{21}H_{18}O_4$.

1. *ζ-Oxo-α-phenyl-ϑ-[4-oxy-phenyl]-α.γ.η-octatrien-δ-carbonsäure, δ-[4-Oxy-benzal]-α-cinnamal-lävulinsäure* $C_{21}H_{18}O_4 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

δ-Anisal-α-cinnamal-lävulinsäure $C_{22}H_{20}O_4 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von α-Cinnamal-lävulinsäure (S. 350) mit Anisaldehyd und wäßrig-alkoholischer Natronlauge (BORSCHE, *B.* **48**, 849). Beim Kochen von 5-Oxo-2-[4-methoxy-styryl]-4-cinnamal-4.5-dihydro-furan (Syst. No. 2518) mit wäßrig-alkoholischer Sodalösung (B.). — Hellgelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 233—234°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, löslich in heißer Essigsäure.

2. *2-Phenyl-4-[4-oxy-styryl]-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)* $C_{21}H_{18}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C{<}{\overset{CH_2\cdot CH(C_6H_5)}{\underset{CH\text{———}CO}{}}}{>}CH\cdot CO_2H$.

2-Phenyl-4-[4-methoxy-styryl]-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{24}H_{24}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_5O(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Phenyl-4-[4-methoxy-styryl]-cyclohexanol-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 498) mit 10%iger Natronlauge (BORSCHE, *A.* **375**, 176). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 135°.

4. Isoretoxylenacetessigsäure $C_{22}H_{20}O_4$, s. nebenstehende Formeln.

[Formeln: Ring mit $\cdot CH_3$, $C{=}C(CO_2H)$, $C(OH)\cdot CH_2$, $>CO$, $CH(CH_3)_2$ oder Ring mit $\cdot CH_3$, $C(OH)\cdot CH_2$, $C{=}C(CO_2H)$, $>CO$, $CH(CH_3)_2$]

Äthylester, Isoretoxylenacetessigester $C_{24}H_{24}O_4 = HO\cdot C_{21}H_{18}O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben dem Formiat (s. u.) bei 1/2-stündigem Erwärmen von Retoxylenacetessigester (S. 408) mit Ameisensäure (D: 1,22) auf dem Wasserbad (HEIDUSCHKA, KHUDADAD, *Ar.* **251**, 697). — Gelbliche Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 172—174°.

Formiat des Äthylesters, Isoretoxylenacetessigesterformiat $C_{25}H_{24}O_5 = HCO\cdot O\cdot C_{21}H_{18}O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben Isoretoxylenacetessigester (s. o.) bei 1/2-stündigem Erwärmen von Retoxylenacetessigester (S. 408) mit Ameisensäure (D: 1,22) auf dem Wasserbad (HEIDUSCHKA, KHUDADAD, *Ar.* **251**, 697). — Gelbliche Krystalle (aus Äther + Petroläther). Erweicht bei langsamem Erhitzen unter Rotfärbung bei 142° und schmilzt unter Zersetzung bei 150°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser und Petroläther.

5. 2-Phenyl-4-[δ-phenyl-α.γ-butadienyl]-cyclohexanol-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1) $C_{23}H_{22}O_4 = (C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH)(HO)C{<}{\overset{CH_2\cdot CH(C_6H_5)}{\underset{CH_2\text{———}CO}{}}}{>}CH\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{25}H_{26}O_4 = (C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH)(HO)C_6H_6O(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt Benzal-cinnamal-aceton mit Acetessigester und Piperidin 1 Tag auf dem Wasserbad und bewahrt die Reaktionsflüssigkeit 3 Tage auf (BORSCHE, *A.* **375**, 179). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144—145°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot.

l) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_4$.

4-Oxy-3-formyl-triphenylmethan-α-carbonsäure, Diphenyl-[4-oxy-3-formyl-phenyl]-essigsäure, 4-Oxy-3-formyl-triphenylessigsäure $C_{21}H_{16}O_4 = (OHC)(HO)C_6H_3\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Benzilsäure mit Salicylaldehyd in Benzol in Gegenwart von Zinntetrachlorid (BISTRZYCKI, FELLMANN, *B.* **43**, 772, 3580). — Prismen mit 1/2 Mol Toluol (aus Toluol) vom Schmelzpunkt 198—200°, die das Krystalltoluol beim Erhitzen nur unvollständig verlieren. Prismen mit 1/2 Mol Benzol (aus Benzol + Eisessig + Ligroin) vom Schmelzpunkt 197—198°; verliert das Krystallbenzol bei 75—80°; zersetzt sich bei ca. 245° (B., F., *B.* **43**, 3581). Die benzolhaltige Säure ist leicht löslich in Aceton, in der Wärme in Alkohol, Eisessig und Toluol, schwer in siedendem Benzol

(B., F., *B.* **43**, 3581). — Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure 4-Oxy-3-formyl-triphenylcarbinol (B., F., *B.* **43**, 773, 3583). Liefert beim Kochen mit Anilin in Alkohol eine Verbindung $C_{33}H_{28}O_3N_2$ (s. bei Anilin) (B., F., *B.* **43**, 3583).

4-Benzoyloxy-3-formyl-triphenylessigsäure $C_{28}H_{20}O_5$ = $(OHC)(C_6H_5\cdot CO\cdot O)C_6H_3\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit Benzoylchlorid und 10%iger Natronlauge unterhalb 45° (BISTRZYCKI, FELLMANN, *B.* **43**, 3582). — Nadeln (aus schwach verdünntem Alkohol). F: 195,5—196,5°.

Oxim der 4-Oxy-3-formyl-triphenylessigsäure $C_{21}H_{17}O_4N$ = $(HO\cdot N:CH)(HO)C_6H_3\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$. Mikroskopische Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 226° (Zers.) (BISTRZYCKI, FELLMANN, *B.* **43**, 3582).

Semicarbazon der 4-Oxy-3-formyl-triphenylessigsäure $C_{22}H_{19}O_4N_3$ = $(H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH)(HO)C_6H_3\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$. Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). F: 198—199° (Zers.) (BISTRZYCKI, FELLMANN, *B.* **43**, 3583).

Azin der 4-Oxy-3-formyl-triphenylessigsäure $C_{42}H_{32}O_6N_2$ = $[(C_6H_5)_2C(CO_2H)\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH:N—]_2$. *B.* Beim Behandeln von 4-Oxy-3-formyl-triphenylessigsäure mit Hydrazinsulfat in Natriumcarbonat-Lösung (BISTRZYCKI, FELLMANN, *B.* **43**, 3582). — Gelbes Pulver (aus warmer Essigsäure). Zersetzt sich bei 270—280°. Schwer löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in anderen Lösungsmitteln. — Löst sich unter starker Entwicklung von Kohlenoxyd mit braunroter Farbe in konz. Schwefelsäure. — $Na_2C_{42}H_{30}O_6N_2$ (bei 100°). Gelbliche, mikroskopische Nadeln.

4-Methoxy-3-formyl-triphenylessigsäuremethylester $C_{23}H_{20}O_4$ = $(OHC)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von 4-Oxy-3-formyl-triphenylessigsäure mit Dimethylsulfat und verd. Natronlauge (BISTRZYCKI, FELLMANN, *B.* **43**, 3581). — Gelbliche Prismen (aus verd. Methanol). F: 148—149°.

m) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_4$.

1. **β-Oxy-ζ-oxo-β.ζ-diphenyl-δ-styryl-hexan-α-carbonsäure, β-Oxy-β.ζ-diphenyl-δ-phenacyl-ε-hexylen-α-carbonsäure** $C_{27}H_{26}O_4$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH:CH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* In geringer Menge beim Kochen von Cinnamalacetophenon mit Benzoylaceton in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (SCHOLTZ, *Ar.* **254**, 564). — Stäbchen (aus Alkohol). Beginnt gegen 160° sich zu zersetzen; F: 185° bis 186° (lebhafte Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol.

2. **β-Oxy-ζ-oxo-ζ-phenyl-β-p-tolyl-δ-styryl-hexan-α-carbonsäure, β-Oxy-ζ-phenyl-β-p-tolyl-δ-phenacyl-ε-hexylen-α-carbonsäure** $C_{28}H_{28}O_4$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH:CH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C(OH)(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* In sehr geringer Menge beim Kochen von 4-Methyl-ω-cinnamal-acetophenon mit Benzoylaceton in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (SCHOLTZ, *Ar.* **254**, 565). — Nadeln (aus Alkohol). F: 167°.

n) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_4$.

1-Oxy-2-[o-carboxy-benzoyl]-anthracen $C_{22}H_{14}O_4$ = $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\right\}C_6H_2(OH)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Oxy-anthracen mit Phthalsäureanhydrid und Borsäure auf 195—200° (SCHAARSCHMIDT, *B.* **49**, 383). — Bräunliche Krystalle (aus Xylol), gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 221°. — Beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat in Xylol entsteht eine Verbindung $C_{22}H_{12}O_3$ (s. u.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau; nach kurzer Zeit schlägt die Farbe in Grün um (Bildung der Verbindung $C_{22}H_{12}O_3$, s. u.). — $NH_4C_{22}H_{13}O_4$. Goldglänzende Krystalle (aus Wasser). Sehr wenig löslich in Wasser.

Verbindung $C_{22}H_{12}O_3$. *B.* Aus 1-Oxy-2-[o-carboxy-benzoyl]-anthracen beim Aufbewahren der Lösung in konz. Schwefelsäure oder beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in Xylol (SCHAARSCHMIDT, *B.* **49**, 385). — Braunrote Blättchen. F: 246°.

Unlöslich in Natronlauge. — Fällt unverändert aus, wenn man die Lösung in konz. Schwefelsäure in Wasser eingießt; beim Zufügen von Wasser zur Lösung in konz. Schwefelsäure entsteht 1-Oxy-2-[o-carboxy-benzoyl]-anthracen. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün.

o) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-34}O_4$.

δ-Oxo-α.α.δ-triphenyl-β-[4-oxy-phenyl]-butan-α-carbonsäure, δ-Oxo-α.α.δ-triphenyl-β-[4-oxy-phenyl]-n-valeriansäure, α.α-Diphenyl-β-[4-oxy-phenyl]-γ-benzoyl-buttersäure $C_{29}H_{24}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$.

α.α-Diphenyl-β-[4-methoxy-phenyl]-γ-benzoyl-buttersäure $C_{30}H_{26}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 3.3.6-Triphenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-3.4-dihydro-pyron-(2) (Syst. No. 2523) mit alkoh. Kalilauge (STAUDINGER, ENDLE, *A.* **401**, 279). — Blättchen mit ca. 1 Mol Methanol (aus Methanol). F: 113° bis 114° (Zers.). Leicht löslich in Äther, Benzol, Essigester und heißem Methanol. — Wird bei längerem Erhitzen für sich auf 250° oder mit methylalkoholischer Kalilauge auf 130—140° in Diphenylessigsäure und Anisalacetophenon gespalten. Beim Behandeln mit Thionylchlorid in siedendem Äther bildet sich das Ausgangsmaterial zurück.

α.α-Diphenyl-β-[4-methoxy-phenyl]-γ-benzoyl-buttersäuremethylester $C_{31}H_{28}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.3.6-Triphenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-3.4-dihydro-pyron-(2) durch Einw. von methylalkoholischer Kalilauge in der Kälte (STAUDINGER, ENDLE, *A.* **401**, 282). Man behandelt das Silbersalz der vorangehenden Verbindung mit Methyljodid (ST., E., *A.* **401**, 283). — Krystalle (aus Methanol + Aceton). F: 159—160°. — Liefert beim Erhitzen auf 170—250° oder beim Erwärmen mit methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad Diphenylessigsäure und Anisalacetophenon. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 150—153°.

Oxim des α.α-Diphenyl-β-[4-methoxy-phenyl]-γ-benzoyl-buttersäuremethylesters $C_{31}H_{29}O_4N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Krystalle (aus Methanol). F: 169—170° (STAUDINGER, ENDLE, *A.* **401**, 284).

2. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_5$.

Cyclopenten-(1)-ol-(2)-dion-(4.5)-carbonsäure-(1) $C_6H_4O_5$ =
OC——CO
$H_2C\cdot C(OH)$ >C·CO_2H ist desmotrop mit Oxalylacetessigsäure (S. 412).

2-Äthoxy-cyclopenten-(1)-dion-(4.5)-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{10}H_{12}O_5 = C_2H_5\cdot O\cdot C_5H_2O_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus β-Äthoxy-crotonsäureäthylester, Oxalsäurediäthylester und Kaliumäthylat in Äther + Alkohol oder bei der Einw. von alkoholisch-ätherischer Kaliumäthylat-Lösung auf eine benzolische Lösung von 4-Äthoxy-pyron-(2)-carbonsäure-(6)-äthylester (WISLICENUS, SCHÖLLKOPF, *J. pr.* [2] **95**, 282, 296). — Ist nur in Form des Kaliumsalzes bekannt. — $KC_{10}H_{11}O_5$. Dunkelpurpurrote Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 240° (Zers.). Liefert beim Kochen mit Wasser oder verd. Alkohol das Kaliumsalz der 4-Äthoxy-pyron-(2)-carbonsäure-(6). Gibt beim Schütteln mit 1 Mol konz. Schwefelsäure in Äther höherschmelzenden Oxalylacetessigsäureäthylester (S. 412). Beim Behandeln mit Anilin in verd. Essigsäure entsteht das Dianilid des Oxalylacetessigsäureäthylesters (W., SCH., *J. pr.* [2] **95**, 293). Bei Einw. von 1 Mol o-Phenylendiamin in Natriumacetat enthaltender wäßr. Lösung entsteht eine Verbindung, der Formel I oder II (Syst. No. 3696) zukommt (W., SCH., *J. pr.* [2] **95**, 293).

I. C_6H_4<N:C·C($CO_2\cdot C_2H_5$)>C·O·C_2H_5 ; N:C———CH_2 II. C_6H_4<N═C·C($CO_2\cdot C_2H_5$)>C·O·C_2H_5 ; NH·C═══CH

b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_5$.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_8H_6O_5$.

1. ***3.4-Dioxy-a-oxo-phenylessigsäure, 3.4-Dioxy-benzoylameisensäure, Protocatechuylameisensäure, 3.4-Dioxy-phenylglyoxylsäure*** $C_8H_6O_5$, s. nebenstehende Formel *(S. 988)*. *B.* Beim Schütteln von Dicarbäthoxy-protocatechusäure-[6(?)-nitro-2-carboxy-phenylester] (S. 190) mit Benzoylchlorid und Kaliumcyanid und Verseifen des neben Benzoyl-3(?)-nitro-salicylsäure entstandenen Nitrils (FRANCIS, NIERENSTEIN, *A.* **382**, 204). Beim Verseifen von 3.4-Bis-[carbäthoxy-oxy]-benzoylcyanid mit konz. Salzsäure (F., N., *A.* **382**, 205). — Nadeln (aus Ligroin + Chloroform). F: 92°[1]). Leicht löslich in Alkohol und Aceton.

[Formel: $CO\cdot CO_2H$, OH, OH]

3.4-Dioxy-phenylglyoxylsäure-methylamid $C_9H_9O_4N = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$ *(S. 989). Der Artikel des Hptw. ist zu streichen.*

3.4-Bis-[carbäthoxy-oxy]-phenylglyoxylsäurenitril, 3.4-Bis-[carbäthoxy-oxy]-benzoylcyanid $C_{14}H_{13}O_7N = (C_2H_5\cdot O_2C\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CN$. *B.* Beim Schütteln einer äther. Lösung von Dicarbäthoxy-protocatechusäurechlorid mit Kaliumcyanid und Salzsäure (FRANCIS, NIERENSTEIN, *A.* **382**, 204). — Nadeln (aus Ligroin). F: 38°.

2. ***4.5-Dioxy-2¹-oxo-2-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 4.5-Dioxy-2-formyl-benzoesäure*** bezw. ***3.5.6-Trioxy-phthalid, Normetaopiansäure*** $C_8H_6O_5$, s. obenstehende Formeln.

[Formeln: $HO\cdot$, $HO\cdot$, $\cdot CHO$, $\cdot CO_2H$ bezw. $HO\cdot$, $HO\cdot$, $\cdot CH(OH)>O$, CO]

4.5-Dimethoxy-2-formyl-benzoesäure bezw. **3-Oxy-5.6-dimethoxy-phthalid, Metaopiansäure** $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CHO)\cdot CO_2H$ bezw. $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2<\frac{CH(OH)}{CO}>O$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von 4'.5'-Dimethoxy-3.4-methylendioxy-2-methyl-2'-vinyl-stilben (Syst. No. 2723) mit Kaliumpermanganat in Aceton bei 0° (PERKIN, *Soc.* **109**, 928). — Nadeln (aus Wasser). F: 183—184°. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam Metamekonin (Syst. No. 2531). Beim Kochen mit Acetanhydrid entsteht 5.6-Dimethoxy-3-acetoxy-phthalid (Syst. No. 2552).

Metaopiansäureoxim $C_{10}H_{11}O_5N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Aufbewahren von 0,5 g Metaopiansäure in überschüssiger Kalilauge mit 0,5 g Hydroxylaminhydrochlorid (PERKIN, *Soc.* **109**, 929). — Krystalle (aus Äther). Schwer löslich in kaltem Wasser. — Zersetzt sich bei schnellem Erhitzen bei etwa 140° unter Bildung von Metahemipinimid (Syst. No. 3241). Beim Kochen mit Wasser entsteht das Anhydrid (Syst. No. 4300).

Metaopiansäuresemicarbazon $C_{11}H_{13}O_5N_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. Mikroskopische Nadeln. Zersetzt sich bei etwa 227° (PERKIN, *Soc.* **109**, 930). Sehr wenig löslich in Wasser.

3. ***5.6-Dioxy-2¹-oxo-2-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 5.6-Dioxy-2-formyl-benzoesäure*** bezw. ***3.6.7-Trioxy-phthalid, Noropiansäure*** $C_8H_6O_5$, s. nebenstehende Formeln.

[Formeln: $HO\cdot$, $\cdot CHO$, $\cdot CO_2H$, OH bezw. $HO\cdot$, $\cdot CH(OH)>O$, CO, OH]

5.6-Dimethoxy-2-formyl-benzoesäure bezw. **3-Oxy-6.7-dimethoxy-phthalid, Opiansäure** $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CHO)\cdot CO_2H$ bezw. $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2<\frac{CH(OH)}{CO}>O$ *(S. 990)*. F: 147—148° (WEGSCHEIDER, SPÄTH, *M.* **37**, 282 Anm.), 147—149° (MANNING, NIERENSTEIN, *Soc.* **115**, 672). Brechungsindices der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 411. Opiansäure ist triboluminescent (VAN ECK, *C.* **1911** II, 343). — Liefert mit Nitromethan in alkoh. Kalilauge 6.7-Dimethoxy-3-nitromethyl-phthalid(?) (Syst. No. 2531) (FREUNDLER, *Bl.* [4] **15**, 470). Gibt mit ω-Brom-acetophenon und Kaliumcarbonat in verd. Alkohol 6.7-Dimethoxy-3-[α-brom-phenacyl]-phthalid (Syst. No. 2557) (BAIN, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **105**, 2401). Beim Umsetzen mit freiem Phenylhydrazin in Äther erhält man das Phenylhydrazon (MITTER, SEN, *Soc.* **111**, 990; vgl. FARGHER, PERKIN, *Soc.* **119**, 1729). Opiansäure gibt mit Phenylmagnesiumbromid in siedendem Anisol 5.6-Dimethoxy-2-[α-oxy-benzyl]-triphenylcarbinol (SIMONIS, REMMERT, *B.* **48**, 209).

Opiansäuremethylester $C_{11}H_{12}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CHO)\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 994)*. *B.* Aus opiansaurem Silber und Methyljodid in siedendem Äther (BAIN, PERKIN, ROBINSON, *Soc.*

[1]) Vgl. jedoch den abweichenden Schmelzpunkt im *Hptw.*

105, 2398). — Bei der Einw. von Acetanhydrid und wenig Schwefelsäure in der Kälte erhält man nach $1^1/_2$ Tagen 5.6-Dimethoxy-2-diacetoxymethyl-benzoesäuremethylester (s. u.), nach 18 Tagen 6.7-Dimethoxy-3-acetoxy-phthalid (Syst. No. 2552) (WEGSCHEIDER, SPÄTH, *M.* 37, 284). Beim Erhitzen mit Hippursäure und Natriumacetat in Acetanhydrid entsteht 2-Phenyl-4-[3.4-dimethoxy-2-carbomethoxy-benzal]-oxazolon-(5) (B., P., R.).

5.6-Dimethoxy-2-diacetoxymethyl-benzoesäuremethylester $C_{15}H_{18}O_8$ = $(CH_3\cdot CO\cdot O)_2CH\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei $1^1/_2$ Tage langer Einw. von Essigsäureanhydrid und wenig Schwefelsäure auf Opiansäuremethylester bei gewöhnlicher Temperatur (WEGSCHEIDER, SPÄTH, *M.* 37, 284). — Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 88—89°. Sehr leicht löslich in Benzol. — Liefert beim Kochen mit Wasser oder wäßrig-alkoholischer Kalilauge Opiansäuremethylester. Bei Einw. von methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung oder beim Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure entsteht ein Gemisch des Methylesters und des Pseudomethylesters der Opiansäure. Bei längerem Aufbewahren mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure erhält man 6.7-Dimethoxy-3-acetoxy-phthalid (Syst. No. 2552).

Opiansäure-phenacylester $C_{18}H_{16}O_6$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CHO)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von opiansaurem Silber mit ω-Brom-acetophenon in Benzol (BAIN, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 105, 2400). — Krystalle (aus Alkohol). F: 112°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht in Benzol und Alkohol in der Wärme. — Liefert beim Behandeln mit Natrium in siedendem Äther 7.8-Dimethoxy-3-benzoyl-isocumarin, das leicht zu Phenyl-[3.4-dimethoxy-2-carboxy-benzyl]-diketon (S. 507) hydrolysiert wird.

5.6-Dimethoxy-2-formyl-benzoyloxyessigsäureäthylester $C_{14}H_{16}O_7$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CHO)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von opiansaurem Silber mit Bromessigsäureäthylester in Benzol (BAIN, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 105, 2400). — Nadeln (aus Alkohol). F: 90°. Leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol, schwer in Äther.

Bis-[6.7-dimethoxy-phthalidyl-(3)]-äther, Opiansäureanhydrid $C_{20}H_{18}O_9$ = $\left[(CH_3\cdot O)_2C_6H_2<{CH- \atop CO}>O\right]_2O$ s. Syst. No. 2552.

3-Brom-5.6-dimethoxy-2-formyl-benzoesäure, Bromopiansäure $C_{10}H_9O_5Br$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6HBr(CHO)\cdot CO_2H$ *(S. 995)*. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: WEGSCHEIDER, *M.* 37, 220. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4{,}34\times 10^{-4}$.

Bromopiansäuremethylester $C_{11}H_{11}O_5Br$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6HBr(CHO)\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 995)*. Krystalle (aus Methanol). Die wäßr. Lösung liefert beim Kochen Bromopiansäure (WEGSCHEIDER, SPÄTH, *M.* 37, 289).

3-Brom-5.6-dimethoxy-2-diacetoxymethyl-benzoesäuremethylester $C_{15}H_{17}O_8Br$ = $(CH_3\cdot CO\cdot O)_2CH\cdot C_6HBr(O\cdot CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch 1-stündige Einw. von Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure auf Bromopiansäuremethylester bei gewöhnlicher Temperatur (WEGSCHEIDER, SPÄTH, *M.* 37, 292). — Rhombische Prismen (aus Benzol). F: 132—132,5°. — Wird beim Kochen mit Wasser zu Bromopiansäure und Bromopiansäure-methylester verseift. Gibt beim Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure den Pseudomethylester der Bromopiansäure (Syst. No. 2552). Bei längerer Einw. von Essigsäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure in der Kälte entsteht 4-Brom-6.7-dimethoxy-3-acetoxy-phthalid (Syst. No. 2552).

Bromopiansäureäthylester $C_{12}H_{13}O_5Br$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6HBr(CHO)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von bromopiansaurem Silber mit Äthyljodid in wasserfreiem Aceton (WEGSCHEIDER, SPÄTH, *M.* 37, 298). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 74—75°. Sehr leicht löslich in Benzol.

3-Brom-5.6-dimethoxy-2-diacetoxymethyl-benzoesäureäthylester $C_{16}H_{19}O_8Br$ = $(CH_3\cdot CO\cdot O)_2CH\cdot C_6HBr(O\cdot CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch kurze Einw. von Essigsäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure auf Bromopiansäureäthylester bei gewöhnlicher Temperatur (WEGSCHEIDER, SPÄTH, *M.* 37, 299). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 131—132°.

3-Nitro-5.6-dimethoxy-2-formyl-benzoesäuremethylester, Nitroopiansäuremethylester $C_{11}H_{11}O_7N$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H(NO_2)(CHO)\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 997)*. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf nitroopiansaures Silber in Chloroform bei Zimmertemperatur (WEGSCHEIDER, SPÄTH, *M.* 37, 299). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 78°. — Geht bei der Einw. von Alkohol in den Pseudomethylester über.

3-Nitro-5.6-dimethoxy-2-diacetoxymethyl-benzoesäuremethylester $C_{15}H_{17}O_{10}N$ = $(CH_3\cdot CO\cdot O)_2CH\cdot C_6H(NO_2)(O\cdot CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 998)*. *B.* Durch Behandeln von Nitroopiansäuremethylester mit Essigsäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure unter Kühlung (WEGSCHEIDER, SPÄTH, *M.* 37, 300). — F: 158—159°.

3-Nitro-5.6-dimethoxy-2-formyl-benzoesäureäthylester, Nitroopiansäure-äthylester $C_{12}H_{13}O_7N$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H(NO_2)(CHO)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus nitroopiansaurem Silber und Äthyljodid in Chloroform bei Zimmertemperatur (WEGSCHEIDER, SPÄTH, *M.* 37, 301). — Gelbe monokline Nadeln und Tafeln (aus Benzol). F: 80—81°.

3-Nitro-5.6-dimethoxy-2-diacetoxymethyl-benzoesäureäthylester $C_{16}H_{19}O_{10}N$ = $(CH_3\cdot CO\cdot O)_2CH\cdot C_6H(NO_2)(O\cdot CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 998)*. *B.* Durch kurze Einw. von Essigsäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure auf Nitroopiansäureäthylester (Wegscheider, Späth, *M.* 37, 302). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 100°.

2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_9H_8O_5$.

1. ***β-Oxo-β-[2.4-dioxy-phenyl]-propionsäure, [2.4-Dioxy-benzoyl]-essigsäure, 2.4-Dioxy-acetophenon-ω-carbonsäure, 2.4-Dioxy-β-oxo-hydrozimtsäure*** $C_9H_8O_5$, s. nebenstehende Formel.

$CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$ / $\cdot OH$ / OH

[2.4-Dioxy-benzoyl]-essigsäurenitril $C_9H_7O_3N$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Man leitet in eine Lösung von Resorcin und Malonsäuredinitril in Äther bei Gegenwart von Zinkchlorid Chlorwasserstoff ein und kocht das Reaktionsprodukt mit Wasser (Sonn, *B.* 50, 1296). — Nadeln (aus Wasser). Färbt sich von etwa 220° an unter Sintern braun und schmilzt bei 270—272° (unkorr.) (Zers.). — Gibt beim Erwärmen mit 50%iger Schwefelsäure 4.7-Dioxy-cumarin und Resacetophenon.

[2.4-Dimethoxy-benzoyl]-essigsäurenitril $C_{11}H_{11}O_3N$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Durch Erwärmen von ω-Chlor-2.4-dimethoxy-acetophenon mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol auf 80° (Sonn, *B.* 51, 1830). — Prismen oder Tafeln (aus Alkohol), Nadeln (aus wäßr. Aceton), Prismen (aus Wasser). F: 152—153° (unkorr.). Leicht löslich in Aceton und warmem Essigester, ziemlich leicht löslich in heißem Benzol, sehr wenig in Äther und Ligroin. — Bei Kondensation mit Phloroglucin in Eisessig durch Chlorwasserstoff in Gegenwart von Zinkchlorid und Kochen des Reaktionsproduktes mit Wasser erhält man 5.7-Dioxy-4-[2.4-dimethoxy-phenyl]-cumarin.

2. ***β-Oxo-β-[3.4-dioxy-phenyl]-propionsäure, [3.4-Dioxy-benzoyl]-essigsäure, 3.4-Dioxy-acetophenon-ω-carbonsäure, 3.4-Dioxy-β-oxo-hydrozimtsäure*** $C_9H_8O_5$, s. nebenstehende Formel.

$CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$ / $\cdot OH$ / OH

[3.4-Dioxy-benzoyl]-essigsäurenitril $C_9H_7O_3N$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Chloracetyl-brenzcatechin mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol auf 80° (Sonn, *B.* 51, 1831). — Krystalle (aus Essigester). F: 222° (unkorr.) (Zers.). Löslich in heißem Alkohol und Aceton, sehr wenig löslich in Äther, Benzol und Ligroin. — Gibt mit Phloroglucin und Chlorwasserstoff in Eisessig in Gegenwart von Zinkchlorid ein Produkt, das beim Kochen mit Wasser 5.7-Dioxy-4-[3.4-dioxy-phenyl]-cumarin liefert. — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine grüne Färbung.

[3.4-Dimethoxy-benzoyl]-essigsäurenitril $C_{11}H_{11}O_3N$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Chloracetyl-veratrol mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol (Bargellini, Forlì-Forti, *G.* 41 I, 755). — Nadeln (aus Wasser). F: 134—135°. — Kondensation mit Resorcin und Phloroglucin: B., F.-F., *G.* 41 I, 756.

3. ***α-Oxo-β-[3.4-dioxy-phenyl]-propionsäure, 3.4-Dioxy-phenylbrenztraubensäure, 3.4-Dioxy-α-oxo-hydrozimtsäure*** $C_9H_8O_5$, s. nebenstehende Formel.

$CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$ / $\cdot OH$ / OH

3.4-Dimethoxy-phenylbrenztraubensäure, Homoveratroylameisensäure $C_{11}H_{12}O_5$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$ *(S. 999)*. Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung 3.4-Dimethoxy-phenylessigsäure (Cain, Simonsen, Smith, *Soc.* 103, 1038).

α-Benzimino-β-[3.4-dioxy-phenyl]-propionsäure, α-Benzimino-3.4-dioxy-hydrozimtsäure bezw. α-Benzamino-β-[3.4-dioxy-phenyl]-acrylsäure, α-Benzamino-3.4-dioxy-zimtsäure $C_{16}H_{13}O_5N$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ bezw. $(HO)_2C_6H_3\cdot CH:C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Phenyl-4-[3.4-carbonyldioxy-benzal]-oxazolon-(5) (Syst. No. 4475) mit 10%iger Natronlauge auf dem Wasserbad (Funk, *Soc.* 99, 556). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 210—215°. Sublimiert bei 100°. — Wird durch Natriumamalgam zu α-Benzamino-β-[3.4-dioxy-phenyl]-propionsäure reduziert.

α-Benzimino-β-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-propionsäure, α-Benzimino-4-oxy-3-methoxy-hydrozimtsäure bezw. α-Benzamino-β-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-acrylsäure, α-Benzamino-4-oxy-3-methoxy-zimtsäure $C_{17}H_{15}O_5N$ = $(CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ bezw. $(CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CH:C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt Vanillin mit Hippursäure, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid und erwärmt das Reaktionsprodukt mit verd. Natronlauge auf dem Wasserbad (Fromherz, Hermanns, *H.* 91, 221). — Prismen (aus Aceton und Wasser). F: 211°. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam α-Benzamino-β-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-propionsäure.

α-Benzimino-β-[2-nitro-3.4-dimethoxy-phenyl]-propionsäure, 2-Nitro-α-benzimino-3.4-dimethoxy-hydrozimtsäure bezw. **α-Benzamino-β-[2-nitro-3.4-dimethoxy-phenyl]-acrylsäure, 2-Nitro-α-benzamino-3.4-dimethoxy-zimtsäure** $C_{18}H_{16}O_7N_2$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ bezw. $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CH:C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Phenyl-4-[2-nitro-3.4-dimethoxy-benzal]-oxazolon-(5) (Syst. No. 4300) mit 10%iger Kalilauge (BAIN, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **105**, 2404). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Essigester). F: 228° [1]). — Wird beim Erwärmen mit Acetanhydrid in das Oxazolon zurückverwandelt.

α-Thio-β-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-brenztraubensäure, [4-Oxy-3-methoxy-phenylthioacetyl]-ameisensäure bezw. **α-Mercapto-β-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-acrylsäure, 4-Oxy-3-methoxy-α-mercapto-zimtsäure** $C_{10}H_{10}O_4S$ = $(CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CH_2\cdot CS\cdot CO_2H$ bezw. $(CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CH:C(SH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Phenylvanillal-rhodanin (Syst. No. 4300) mit einer Lösung von Natrium in Isoamylalkohol (ANDREASCH, *M.* **39**, 429). — Gelbe Tafeln (aus Äther). Sintert bei 170°, F: 183°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser und Petroläther. — Die alkoh. Lösung entfärbt Jodlösung. — Gibt mit Eisenchlorid und Ammoniak eine grüne Färbung.

4. ***4.5-Dioxy-2²-oxo-2-äthyl-benzol-carbonsäure-(1), 4.5-Dioxy-2-[β-oxo-äthyl]-benzoesäure*** bezw. ***3.6.7-Trioxy-3.4-dihydro-isocumarin*** $C_9H_8O_5$, s. untenstehende Formeln.

$(HO)_2C_6H_2(CH_2\cdot CHO)\cdot CO_2H$ bezw. $(HO)_2C_6H_2<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH\cdot OH\\ CO-O\end{smallmatrix}$

4.5-Dimethoxy-2-[β-oxo-äthyl]-benzoesäure bezw. **3-Oxy-6.7-dimethoxy-3.4-dihydro-isocumarin** $C_{11}H_{12}O_5$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH_2\cdot CHO)\cdot CO_2H$ bezw. $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH\cdot OH\\ CO-O\end{smallmatrix}$. *B.* Bei der Oxydation von „γ-Methylkryptopin" ([4.5-Dimethoxy-2-vinyl-phenyl]-[3.4-methylendioxy-2-dimethylaminomethyl-benzyl]-keton, Syst. No. 2934) mit Kaliumpermanganat in Aceton bei —10° (PERKIN, *Soc.* **109**, 971). — Nadeln (aus Wasser oder Methyläthylketon). F: 175°. Leicht löslich in siedendem Wasser, schwer in kaltem Wasser und kalter Sodalösung. Die wäßr. Lösung reagiert auf Phenolphthalein neutral. — Gibt beim Erwärmen mit Acetanhydrid 6.7-Dimethoxy-3-acetoxy-3.4-dihydroisocumarin (Syst. No. 2552).

5. ***4.5-Dioxy-α-oxo-2-methyl-phenylessigsäure, 4.5-Dioxy-2-methyl-benzoylameisensäure, 4.5-Dioxy-2-methyl-phenylglyoxylsäure*** $C_9H_8O_5$, s. nebenstehende Formel.

$(HO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO\cdot CO_2H$

4.5-Dimethoxy-2-methyl-phenylglyoxylsäure $C_{11}H_{12}O_5$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 4.5-Dimethoxy-2-methyl-acetophenon mit 6 Tln. $KMnO_4$ in sodaalkalischer Lösung auf dem Wasserbad (HARDING, WEIZMANN, *Soc.* **97**, 1128). — Nadeln (aus Wasser). F: 155°. Unlöslich in kaltem Benzol. —Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kirschrot.

3. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{10}O_5$.

1. ***γ-Oxo-γ-[2.4-dioxy-phenyl]-propan-α-carbonsäure, γ-Oxo-γ-[2.4-dioxy-phenyl]-buttersäure, β-[2.4-Dioxy-benzoyl]-propionsäure*** $C_{10}H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel.

$(HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$

β-[2.4-Dimethoxy-benzoyl]-propionsäure $C_{12}H_{14}O_5$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 1001)*. Krystalle (aus Wasser). F: 146° (BARGELLINI, GIUA, *G.* **42** I, 205). — Leicht löslich in Aceton und Chloroform, fast unlöslich in Petroläther. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

2. ***γ-Oxo-γ-[2.5-dioxy-phenyl]-propan-α-carbonsäure, γ-Oxo-γ-[2.5-dioxy-phenyl]-buttersäure, β-[2.5-Dioxy-benzoyl]-propionsäure*** $C_{10}H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel.

$(HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$

β-[2.5-Dimethoxy-benzoyl]-propionsäure $C_{12}H_{14}O_5$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Hydrochinondimethyläther und Bernsteinsäureanhydrid in Schwefelkohlen-

[1]) GULLAND, ROBINSON, SCOTT, THORNLEY (*Soc.* **1929**, 2924) finden nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] für die reine Verbindung den Schmelzpunkt 224—225°.

stoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid (BARGELLINI, GIUA, G. 42 I, 206). — Nadeln (aus Wasser). F: 99—100°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform, schwerer in Petroläther. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb.

3. ***γ-Oxo-γ-[3.4-dioxy-phenyl]-propan-α-carbonsäure, γ-Oxo-γ-[3.4-dioxy-phenyl]-buttersäure, β-[3.4-Dioxy-benzoyl]-propionsäure*** $C_{10}H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel.

$CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ · OH · OH

β-[3.4-Dimethoxy-benzoyl]-propionsäure $C_{12}H_{14}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Bernsteinsäureanhydrid und Veratrol in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (BARGELLINI, GIUA, G. 42 I, 205). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 160—161°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, schwerer in Benzol. — Bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung entsteht Veratrumsäure. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

4. γ-Oxo-α-[3.4-dioxy-phenyl]-butan-β-carbonsäure, β-Oxo-α-[3.4-dioxy-benzyl]-buttersäure, α-[3.4-Dioxy-benzyl]-acetessigsäure $C_{11}H_{12}O_5 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

α-Vanillyl-acetessigsäureäthylester $C_{14}H_{18}O_5 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Reduktion von α-Vanillal-acetessigsäureäthylester mit Natriumamalgam in Natronlauge (LAPWORTH, WYKES, *Soc.* 111, 793). — Öl. — Beim Erwärmen mit Natronlauge und Erhitzen der entstandenen Säure unter vermindertem Druck erhält man 4-Oxy-3-methoxy-benzylaceton.

5. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{13}H_{16}O_5$.

1. ***γ-[2.5-Dioxy-benzoyl]-pentan-γ-carbonsäure, Diäthyl-[2.5-dioxy-benzoyl]-essigsäure*** $C_{13}H_{16}O_5$, s. nebenstehende Formel.

$CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2H$ · OH · HO

Diäthyl-[2-oxy-5-methoxy-benzoyl]-essigsäure $C_{14}H_{18}O_5 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* In sehr geringer Menge beim Erhitzen des (aus Hydrochinondimethyläther und Diäthylmalonylchlorid erhältlichen) Lactons (6-Methoxy-2.4-dioxo-3.3-diäthyl-chroman, Syst. No. 2532) mit 50%iger Kalilauge und Ansäuern der alkal. Lösung (FREUND, FLEISCHER, *A.* 409, 280). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 150—150,5°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit intensiv roter Farbe.

2. ***3.6-Dioxy-2-diäthylacetyl-benzol-carbonsäure-(1), 3.6-Dioxy-2-diäthylacetyl-benzoesäure*** $C_{13}H_{16}O_5$, s. nebenstehende Formel.

CO_2H · HO · $CO\cdot CH(C_2H_5)_2$ · OH

3-Oxy-6-methoxy-2-diäthylacetyl-benzoesäure $C_{14}H_{18}O_5 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_2[CO\cdot CH(C_2H_5)_2]\cdot CO_2H$. *B.* Man kocht den Monomethyläther des 4.7-Dioxy-2.2-diäthyl-indandions-(1.3) mit konz. Kalilauge (FREUND, FLEISCHER, *A.* 409, 281). — Nadeln (aus Benzol). F: ca. 85—90°. Tafeln mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol); F: 103—105°. Löslich in verd. Alkalien mit gelblicher Farbe. — Gibt in verdünnter wäßriger Lösung mit Eisenchlorid eine bläuliche Färbung, die langsam nach Grün umschlägt. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist ziegelrot.

3. ***4.5-Dioxy-2-diäthylacetyl-benzol-carbon-säure-(1), 4.5-Dioxy-2-diäthylacetyl-benzoesäure*** $C_{13}H_{16}O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 5.6-Dioxy-2.2-diäthyl-indandion-(1.3) mit konz. Kalilauge (FREUND, FLEISCHER, *A.* 409, 286). — Gelbliche Krystalle (aus Wasser). F: 177° (unter Abspaltung von Wasser). Geht beim Erhitzen in 5.6-Dioxy-3-diäthylmethylen-phthalid (Syst. No. 2532) über. — Löslich in Sodalösung mit rötlicher, in verd. Natronlauge mit gelbgrüner Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos.

CO_2H · $CO\cdot CH(C_2H_5)_2$ · HO · OH

Monomethyläther, 4(oder 5)-Oxy-5(oder 4)-methoxy-2-diäthylacetyl-benzoesäure $C_{14}H_{18}O_5 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_2[CO\cdot CH(C_2H_5)_2]\cdot CO_2H$. *B.* Man kocht den Monomethyläther des 5.6-Dioxy-2.2-diäthyl-indandions-(1.3) mit konz. Kalilauge (FREUND, FLEISCHER, *A.* 409, 288). — Krystalle (aus Wasser). F: 149—151°. Schwer löslich in Wasser. — Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) anscheinend 5.6-Dioxy-3-diäthylmethyl-phthalid (Syst. No. 2531). Liefert beim Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure einen öligen Methylester. Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin erhält man den Monomethyläther des 6.7-Dioxy-1-diäthylmethyl-3-phenyl-phthalazons-(4) (Syst. No. 3636).

c) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_5$.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_9H_6O_5$.

1. ***α.β-Dioxo-β-[2-oxy-phenyl]-propionsäure, 2-Oxy-benzoylglyoxylsäure, 2-Oxy-α.β-dioxo-hydrozimtsäure, Salicoylglyoxylsäure*** $C_9H_6O_5$ = HO·C_6H_4·CO·CO·CO_2H.

β-Oxo-α-oximino-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäuremethylester, Oximino-[2-methoxy-benzoyl]-essigsäuremethylester $C_{11}H_{11}O_5N$ = CH_3·O·C_6H_4·CO·C(:N·OH)·CO_2·CH_3. *B.* Beim Behandeln von 2-Methoxy-benzoylessigsäuremethylester in Eisessig mit Natriumnitrit (WAHL, SILBERZWEIG, *C. r.* **150**, 539; *Bl.* [4] **11**, 62). — Krystalle (aus Äther). F: 146—147°.

2. ***α.β-Dioxo-β-[3-oxy-phenyl]-propionsäure, 3-Oxy-benzoylglyoxylsäure, 3-Oxy-α.β-dioxo-hydrozimtsäure*** $C_9H_6O_5$ = HO·C_6H_4·CO·CO·CO_2H.

β-Oxo-α-oximino-β-[3-methoxy-phenyl]-propionsäuremethylester, Oximino-[3-methoxy-benzoyl]-essigsäuremethylester $C_{11}H_{11}O_5N$ = CH_3·O·C_6H_4·CO·C(:N·OH)·CO_2·CH_3. *B.* Beim Behandeln von 3-Methoxy-benzoylessigsäuremethylester mit Natriumnitrit in Eisessig (WAHL, SILBERZWEIG, *C. r.* **150**, 540; *Bl.* [4] **11**, 63). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 115—116°.

β-Oxo-α-oximino-β-[3-methoxy-phenyl]-propionsäureäthylester, Oximino-[3-methoxy-benzoyl]-essigsäureäthylester $C_{12}H_{13}O_5N$ = CH_3·O·C_6H_4·CO·C(:N·OH)·CO_2·C_2H_5. *B.* Aus 3-Methoxy-benzoylessigsäureäthylester beim Behandeln mit Natriumnitrit in Eisessig (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] **11**, 29). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 94°.

3. ***α.β-Dioxo-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure, 4-Oxy-benzoylglyoxylsäure, 4-Oxy-α.β-dioxo-hydrozimtsäure*** $C_9H_6O_5$ = HO·C_6H_4·CO·CO·CO_2H.

4-Methoxy-benzoylglyoxylsäuremethylester, Anisoylglyoxylsäuremethylester $C_{11}H_{10}O_5$ = CH_3·O·C_6H_4·CO·CO·CO_2·CH_3. *B.* Bei der Einw. von Stickoxyden auf 4-Methoxy-benzoylessigsäuremethylester in Äther in Gegenwart von Acetanhydrid (WAHL, DOLL, *C. r.* **155**, 50; *Bl.* [4] **13**, 340; D., *C.* **1918** II, 707). — Gelbe, aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp_{10}: 187—195° (geringe Zersetzung). Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. — Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silbernitrat-Lösung. Gibt mit Wasser ein Hydrat (s. u.), mit Alkohol ein Alkoholat. Liefert mit Hydrazin in verd. Essigsäure und mit Semicarbazid in Alkohol additionelle Verbindungen (s. u.) (W., D., *C. r.* **155**, 50; *Bl.* [4] **13**, 480, 483). Gibt mit Hydroxylaminhydrochlorid in verd. Alkohol + Methanol Oximino-anisoyl-essigsäuremethylester (W., D., *C. r.* **155**, 50; *Bl.* [4] **13**, 474). Bildet mit Anilin in siedendem Methanol ein Dianilinderivat $C_{23}H_{22}O_4N_2$ (Syst. No. 1658) (W., D., *C. r.* **155**, 51; *Bl.* [4] **13**, 473). Liefert mit Phenylhydrazin in Methanol α-Oxy-β-oxo-α-phenylhydrazino-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäuremethylester (Syst. No. 2056), der im Vakuum oder in heißer Essigsäure in β-Oxo-α-phenylhydrazono-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäuremethylester (F: 121—122°) (Syst. No. 2056) und 4-Phenylhydrazono-1-phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3636) übergeht (W., D., *C. r.* **155**, 50; *Bl.* [4] **13**, 477).

Hydrat des Anisoylglyoxylsäuremethylesters $C_{11}H_{10}O_5 + H_2O$. Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 109—110° (WAHL, DOLL, *C. r.* **155**, 50; *Bl.* [4] **13**, 340; D., *C.* **1918** II, 707).

Verbindung von Anisoylglyoxylsäuremethylester mit Hydrazin $C_{22}H_{24}O_{10}N_2$ [vielleicht CH_3·O·C_6H_4·CO·C(OH)(CO_2·CH_3)·NH·NH·C(OH)(CO_2·CH_3)·CO·C_6H_4·O·CH_3]. *B.* Aus Anisoylglyoxylsäuremethylester und Hydrazin in verd. Essigsäure (WAHL, DOLL, *C. r.* **155**, 50; *Bl.* [4] **13**, 483). — Gelbliche Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: gegen 165° (Zers.).

Verbindung von Anisoylglyoxylsäuremethylester mit Semicarbazid $C_{12}H_{15}O_6N_3$ [vielleicht CH_3·O·C_6H_4·CO·C(OH)(NH·NH·CO·NH_2)·CO_2·CH_3]. *B.* Aus Anisoylglyoxylsäuremethylester und Semicarbazid in Alkohol in der Kälte (WAHL, DOLL, *C. r.* **155**, 51; *Bl.* [4] **13**, 480). — Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung gegen 210°. Fast unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln.

β-Oxo-α-oximino-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäuremethylester, Oximino-anisoyl-essigsäuremethylester $C_{11}H_{11}O_5N$ = CH_3·O·C_6H_4·CO·C(:N·OH)·CO_2·CH_3. *B.* Beim Behandeln von Anisoylessigsäuremethylester mit Natriumnitrit in Eisessig (WAHL, SILBERZWEIG, *C. r.* **150**, 540; *Bl.* [4] **11**, 65). Aus Anisoylglyoxylsäuremethylester und Hydroxylaminhydrochlorid in verd. Alkohol + Methanol (W., DOLL, *C. r.* **155**, 50; *Bl.* [4] **13**, 474). — Krystalle (aus Methanol). F: 154° (W., S.), 153—154° (W., D.).

β-Oxo-α-oximino-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäureäthylester, Oximino-anisoyl-essigsäureäthylester $C_{12}H_{13}O_5N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf Anisoylessigsäureäthylester in Eisessig (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] **11**, 28). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 113—114°.

2. γ-Oxo-α-[3.4-dioxy-phenyl]-α-butylen-β-carbonsäure, β-[3.4-Dioxy-phenyl]-α-acetyl-acrylsäure, α-[3.4-Dioxy-benzal]-acetessigsäure, 3.4-Dioxy-α-acetyl-zimtsäure $C_{11}H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel.

$CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ / C_6H_3(OH)(OH)

α-[4-Oxy-3-methoxy-benzal]-acetessigsäureäthylester, α-Vanillal-acetessigsäureäthylester $C_{14}H_{16}O_5 = (HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 1003)*. Gelbe Nadeln. F: 112,5—113,5° (LAPWORTH, WYKES, *Soc.* **111**, 793). — Wird durch Natriumamalgam in 10%iger Natronlauge zu α-Vanillyl-acetessigsäureäthylester reduziert.

3. α.γ-Dioxo-ε-[4-oxy-phenyl]-pentan-α-carbonsäure, α.γ-Dioxo-ε-[4-oxy-phenyl]-n-capronsäure, δ-[4-Oxy-benzyl]-acetonoxalsäure $C_{12}H_{12}O_5 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$.

δ.ε-Dibrom-α.γ-dioxo-ε-[4-methoxy-phenyl]-n-capronsäuremethylester $C_{14}H_{14}O_5Br_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von δ-[4-Methoxy-benzal]-acetonoxalsäuremethylester mit Brom in Chloroform (RYAN, ALGAR, *C.* **1913** II, 2041). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 106—108° (Zers.). — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine hellrote Färbung.

4. β.δ-Dioxo-ζ-[4-oxy-phenyl]-hexan-α-carbonsäure, β.δ-Dioxo-ζ-[4-oxy-phenyl]-önanthsäure $C_{13}H_{14}O_5 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

β.δ-Dioxo-ζ-[4-methoxy-phenyl]-önanthsäure, Dihydroyangonasäure $C_{14}H_{16}O_5 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Dihydroyangonin (Syst. No. 2533) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf 65° (BORSCHE, GERHARDT, *B.* **47**, 2914). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 76—77°. Zersetzt sich wenige Grade oberhalb des Schmelzpunktes.

d) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_5$.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{10}H_6O_5$.

1. *2-Oxy-1.3-dioxo-hydrinden-carbonsäure-(2), 2-Oxy-1.3-diketo-hydrinden-carbonsäure-(2)* $C_{10}H_6O_5$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4<(CO)(CO)>C<(OH)(CO_2H)$

Nitril, 2-Oxy-2-cyan-indandion-(1.3) $C_{10}H_5O_3N = C_9H_4O_2(OH)\cdot CN$. *B.* Aus Triketohydrindenhydrat und Blausäure (RUHEMANN, *Soc.* **97**, 2029). — Bräunliche Nadeln. Sintert von 120° an, F: 148° (Zers.). — Wird durch siedendes Wasser zersetzt.

2. *6-Oxy-1.3-dioxo-hydrinden-carbonsäure-(4), 6-Oxy-1.3-diketo-hydrinden-carbonsäure-(4)* $C_{10}H_6O_5$, s. nebenstehende Formel.

$HO\cdot C_6H_2(CO_2H)<(CO)(CO)>CH_2$

2.2.5.7-Tetrabrom-6-oxy-1.3-dioxo-hydrinden-carbonsäure-(4), α-Bromlaccain $C_{10}H_2O_5Br_4 = HO\cdot C_9Br_4O_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Bromlaccain (S. 522) und Brom in siedendem Wasser (DIMROTH, GOLDSCHMIDT, *A.* **399**, 84). — Nädelchen mit 1 Mol Äther (aus Äther + Gasolin). Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, mäßig löslich in heißem Benzol, schwer in Chloroform. Löslich in Wasser mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Säure verschwindet. — Scheidet aus Kaliumjodid-Lösung Jod aus. Liefert bei der Einw. von warmer Natronlauge oder glatter bei der Einw. von Hypobromit-Lösung 4.6-Dibrom-5-oxy-hemimellitsäure und Bromoform.

2. α.γ-Dioxo-ε-[4-oxy-phenyl]-δ-amylen-α-carbonsäure, 4-Oxy-cinnamoylbrenztraubensäure, δ-[4-Oxy-benzal]-acetonoxalsäure $C_{12}H_{10}O_5 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen.

4 Methoxy-cinnamoylbrenztraubensäure $C_{13}H_{12}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Methylester durch Verseifen mit Kalilauge (RYAN, ALGAR, *C.* **1913** II, 2041). — Wasserhaltige, hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Die wasserfreie Verbindung ist tief orangefarben. F: 150—151°. Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Äther und Benzol, schwer löslich in siedendem Wasser. — Die gelbe, grün fluorescierende alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid oliv. Färbt gebeizte Wolle.

Methylester $C_{14}H_{14}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Methoxy-benzalaceton mit Oxalsäuredimethylester und Natriumdraht (RYAN, ALGAR, *C.* **1913** II, 2040). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 127,5°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol, unlöslich in Petroläther und Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Hydroxylaminhydrochlorid in Alkohol 5(oder 3)-[4-Methoxy-styryl]-isoxazol-carbonsäure-(3 oder 5)-äthylester (Syst. No. 4329). — Löst sich in Alkalien mit orangeroter, in Schwefelsäure mit blutroter Farbe. Die gelbe, grün fluorescierende Lösung in Alkohol wird auf Zusatz von Eisenchlorid oliv. Färbt gebeizte Wolle.

3. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{13}H_{12}O_5$.

1. *β.δ-Dioxo-ζ-[4-oxy-phenyl]-ε-hexylen-α-carbonsäure, γ-[4-Oxy-cinnamoyl]-acetessigsäure* $C_{13}H_{12}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

γ-[4-Methoxy-cinnamoyl]-acetessigsäure, Yangonasäure $C_{14}H_{14}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. BORSCHE, GERHARDT, *B.* **47**, 2906; B., WALTER, *B.* **60**, 2112; B., BODENSTEIN, *B.* **62**, 2515. — *B.* Durch Erwärmen von Yangonin (Syst. No. 2534) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf 65° (WINZHEIMER, *Ar.* **246**, 360). — Hellgelbe Nädelchen (aus Methanol). F: 126—126,5° (Zers.) (WI.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, schwer in Äther (WI.). — Gibt beim Schmelzen oder beim Kochen mit Alkohol 4-Methoxy-cinnamoylaceton (Yangonol; *Hptw., Syst. No. 4865*) (WI.; vgl. BOR., WA.). Liefert beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid 4.6-Dioxo-2-[4-methoxy-styryl]-dihydro-pyran (Yangonalacton; Syst. No. 2534) und 6-Acetoxy-2-[4-methoxy-styryl]-pyron-(4) (WI.; BOR., BOD.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (WI.).

2. *β.δ-Dioxo-ζ-[4-oxy-phenyl]-ε-hexylen-γ-carbonsäure, α-[4-Oxy-cinnamoyl]-acetessigsäure* $C_{13}H_{12}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

α-[4-(Carbomethoxy-oxy)-cinnamoyl]-acetessigsäureäthylester $C_{17}H_{18}O_7 = CH_3 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kondensation von 4-[Carbomethoxy-oxy]-cinnamoylchlorid mit Natrium-acetessigester in Äther (LAMPE, GODLEWSKA, *B.* **51**, 1356). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 94—96°. — Durch Verseifung und CO_2-Abspaltung entsteht 4-[Carbomethoxy-oxy]-cinnamoylaceton. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit grünlichgelber Farbe. Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine dunkelrote Färbung.

e) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_5$.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{10}O_5$.

1. *5.6-Dioxy-α-oxo-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 3.4-Dioxy-2-benzoyl-benzoesäure, 5.6-Dioxy-benzophenon-carbonsäure-(2)* $C_{14}H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel.

HO OH
$C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2$ (Formel)
CO_2H

Verbindung von 3.4-Dioxy-2-benzoyl-benzoesäure mit 2.3-Dioxy-benzophenon $C_{27}H_{20}O_8 = C_{14}H_{10}O_5 + C_{13}H_{10}O_3$ (?). *B.* Aus 3.4-Dimethoxy-2-benzoyl-benzoesäure durch Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure (FALTIS, *M.* **31**, 561, 564). — Glänzende Krystalle (aus Wasser). F: 223—224°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Chloroform und Wasser. — Gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung.

4-Oxy-3-methoxy-2-benzoyl-benzoesäure (?), 5-Oxy-6-methoxy-benzophenon-carbonsäure-(2) (?) $C_{15}H_{12}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.4-Dimethoxy-2-benzoyl-benzoesäure durch Kochen mit konz. Salzsäure unter gleichzeitigem Einleiten von Chlorwasserstoff (FALTIS, *M.* **31**, 565). — F: 188—192°.

3.4-Dimethoxy-2-benzoyl-benzoesäure, 5.6-Dimethoxy-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{14}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Phenyldihydroberberin (Syst. No. 4441) durch Oxydation mit Permanganat (FALTIS, *M.* **31**, 563). — Nadeln (aus

Chloroform + Petroläther). F: 190—191°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Chloroform, fast unlöslich in Wasser. — Gibt bei kurzem Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Benzoesäure und Protocatechusäure. Liefert beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure anscheinend eine additionelle Verbindung aus 3.4-Dioxy-2-benzoyl-benzoesäure und 2.3-Dioxybenzophenon (S. 491). Beim Behandeln mit siedender konzentrierter Salzsäure und Chlorwasserstoff erhält man 4-Oxy-3-methoxy-2-benzoyl-benzoesäure (?).

2. ***2'.4' - Dioxy - a - oxo - diphenylmethan - carbon - säure-(2), 2-[2.4-Dioxy-benzoyl]-benzoesäure, 2'.4'-Dioxy-benzophenon-carbonsäure-(2)*** $C_{14}H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel *(S. 1007)*. *B.* Zur Bildung aus Fluorescein durch Erhitzen mit Natriumhydroxyd vgl. v. LIEBIG, *J. pr.* [2] **85**, 261. — Blättchen mit 1,5 H_2O (aus Wasser). F: 210—211°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, schwer in heißem Benzol und Chloroform. — Liefert bei der Einw. von Sulfurylchlorid in Äther 2-[3.5-Dichlor-2.4-dioxy-benzoyl]-benzoesäure (METTLER, *B.* **45**, 801). — Das Natriumsalz schmeckt erst stark bitter, dann süß (COHN, *P. C. H.* **55**, 743).

OH CO_2H
HO·⟨ ⟩·CO·⟨ ⟩

2-[2-Oxy-4-methoxy-benzoyl]-benzoesäure, 2'-Oxy-4'-methoxy-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{12}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 1007)*. *B.* Bei längerem Kochen von 2-[2.4-Dioxy-benzoyl]-benzoesäure mit Methyljodid und alkoh. Kalilauge, neben 2-[2-Oxy-4-methoxy-benzoyl]-benzoesäuremethylester (TAMBOR, *B.* **43**, 1885). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und alkoh. Kalilauge 2'-Oxy-4'-methoxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2).

2-[2.4-Dimethoxy-benzoyl]-benzoesäure, 2'.4'-Dimethoxy-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{14}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 1007)*. *B.* Aus 2-[2.4-Dimethoxy-benzoyl]-benzoesäuremethylester durch Verseifen (TAMBOR, *B.* **43**, 1887). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Alkali (T.) oder mit Natriumamalgam (JONES, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **101**, 260) 3-[2.4-Dimethoxy-phenyl]-phthalid. — Das Natriumsalz schmeckt zuerst stark bitter, nach einiger Zeit süß (COHN, *P. C. H.* **55**, 745).

2-[2-Oxy-4-äthoxy-benzoyl]-benzoesäure, 2'-Oxy-4'-äthoxy-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{14}O_5 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Bei längerem Kochen von 2-[2.4-Dioxy-benzoyl]-benzoesäure mit Äthylbromid und alkoh. Kalilauge, neben 2-[2-Oxy-4-äthoxy-benzoyl]-benzoesäureäthylester (TAMBOR, *B.* **43**, 1886). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 173°.

2-[2.4-Diacetoxy-benzoyl]-benzoesäure, 2'.4'-Diacetoxy-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{18}H_{14}O_7 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-[2.4-Dioxy-benzoyl]-benzoesäure durch Einw. von Natriumacetat und Acetanhydrid (v. LIEBIG, *J. pr.* [2] **85**, 262). — Krystalle (aus Alkohol). F: 136°.

2-[2-Oxy-4-methoxy-benzoyl]-benzoesäuremethylester, 2'-Oxy-4'-methoxy-benzophenon-carbonsäure-(2)-methylester $C_{16}H_{14}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-[2.4-Dioxy-benzoyl]-benzoesäure durch Kochen mit Methyljodid und alkoh. Kalilauge, neben 2-[2-Oxy-4-methoxy-benzoyl]-benzoesäure (TAMBOR, *B.* **43**, 1885). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 103°. — Gibt mit alkoh. Natronlauge ein unlösliches Natriumsalz.

2-[2.4-Dimethoxy-benzoyl]-benzoesäuremethylester, 2'.4'-Dimethoxy-benzophenon-carbonsäure-(2)-methylester $C_{17}H_{16}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-[2.4-Dioxy-benzoyl]-benzoesäure durch Einw. von 3 Mol Dimethylsulfat und 3 Mol Alkali (TAMBOR, *B.* **43**, 1887). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 100°.

2-[2.4-Dioxy-benzoyl]-benzoesäureäthylester, 2'.4'-Dioxy-benzophenon-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{16}H_{14}O_5 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-[2.4-Dioxy-benzoyl]-benzoesäure durch Kochen mit alkoh. Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 269336; *C.* **1914** I, 508; *Frdl.* **11**, 1170; *P. C. H.* **54**, 1070; *C.* **1913** II, 1610). — Nadeln (aus Benzol oder verd. Alkohol). F: 133° (TAMBOR, *B.* **43**, 1885), 134—136° (B. & Co.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und heißem Benzol; löslich in 480 Tln. heißem Wasser (B. & Co.). Die gesättigte wäßrige Lösung fluoresciert grün (B. & Co.). — Pharmakologisches Verhalten: B. & Co. — Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine kirschrote Färbung (B. & Co.).

2-[2-Oxy-4-äthoxy-benzoyl]-benzoesäureäthylester, 2'-Oxy-4'-äthoxy-benzophenon-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{18}H_{18}O_5 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-[2.4-Dioxy-benzoyl]-benzoesäure durch längeres Kochen mit Äthylbromid und alkoh. Kalilauge, neben 2-[2-Oxy-4-äthoxy-benzoyl]-benzoesäure (TAMBOR, *B.* **43**, 1886). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 78°. — Gibt mit alkoh. Natronlauge ein unlösliches Natriumsalz.

2-[2.4-Dioxy-benzoyl]-benzoesäurepropylester, 2'.4'-Dioxy-benzophenon-carbonsäure-(2)-propylester $C_{17}H_{16}O_5 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. F: 84° (BAYER & Co., D. R. P. 269336; *C.* **1914** I, 508; *Frdl.* **11**, 1170).

2-[3.5-Dichlor-2.4-dioxy-benzoyl]-benzoesäure, 3'.5'-Dichlor-2'.4'-dioxy-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_8O_5Cl_2 = (HO)_2C_6HCl_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-[2.4-Dioxy-benzoyl]-benzoesäure durch Einw. von Sulfurylchlorid in Äther (METTLER, *B.* **45**, 801). — Krystalle (aus Eisessig). F: 222° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und Benzol. — Gibt beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 240° Tetrachlorfluorescein. Liefert bei der Einw. von Borsäure und rauchender Schwefelsäure (25% SO_3-Gehalt) auf dem Wasserbad 2.4-Dichlor-xanthopurpurin (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 714), bei 175—180° 3-Chlorpurpurin (F: 270—273°) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 741).

3.4.5.6-Tetrachlor-2-[2.4-dioxy-benzoyl]-benzoesäure, 3.4.5.6-Tetrachlor-2'.4'-dioxy-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_6O_5Cl_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Tetrachlorphthalsäure mit Resorcin auf 131° (ORNDORFF, ADAMSON, *Am. Soc.* **40**, 1240). — Nadeln mit 2 H_2O (aus Wasser oder verd. Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 227° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in heißem Benzol, sehr wenig in Wasser. — Zerfällt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt in Tetrachlorphthalsäureanhydrid und Tetrachlorfluorescein. Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf ca. 100° Tetrachlorphthalsäureanhydrid. Beim Kochen mit Natronlauge entsteht 2.3.4-Trichlor-6-oxy-xanthon-carbonsäure-(1) (O., A., *Am. Soc.* **40**, 1246). Absorbiert 3—4 Mol Ammoniak (O., A., *Am. Soc.* **40**, 1243). Gibt bei der Einw. von Brom in Eisessig 3.4.5.6-Tetrachlor-2-[3.5-dibrom-2.4-dioxy-benzoyl]-benzoesäure (O., A., *Am. Soc.* **40**, 1244). Liefert ein Triacetat (Syst No. 2556) (O., A., *Am. Soc.* **40**, 1242). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit granatroter Farbe (O., A., *Am. Soc.* **40**, 1241). — $NH_4C_{14}H_5O_5Cl_4$. — $HO\cdot NH_2 + C_{14}H_6O_5Cl_4$. Gelbliche Krystalle (aus absol. Alkohol). Wird bei 230° dunkel, F: 254° (Zers.). Bei der Einw. von konz. Salzsäure wird Hydroxylamin abgespalten. — $NaC_{14}H_5O_5Cl_4 + 2H_2O$. Schwach graue Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 295° (Zers.).

2-[3.5-Dibrom-2.4-dioxy-benzoyl]-benzoesäureäthylester, 3'.5'-Dibrom-2'.4'-dioxy-benzophenon-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{16}H_{12}O_5Br_2 = (HO)_2C_6HBr_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-[3.5-Dibrom-2.4-dioxy-benzoyl]-benzoesäure durch Kochen mit alkoh. Salzsäure (BAYER & Co., D. R. P. 269336; *C.* **1914** I, 508; *Frdl.* **11**, 1170). — Nadeln (aus Eisessig). F: 130°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

3.4.5.6-Tetrachlor-2-[3.5-dibrom-2.4-dioxy-benzoyl]-benzoesäure, 3.4.5.6-Tetrachlor-3'.5'-dibrom-2'.4'-dioxy-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_4O_5Cl_4Br_2 = (HO)_2C_6HBr_2\cdot CO\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.4.5.6-Tetrachlor-2-[2.4-dioxy-benzoyl]-benzoesäure und Brom in Eisessig (ORNDORFF, ADAMSON, *Am. Soc.* **40**, 1244). — Nadeln mit 1 $C_2H_4O_2$ (aus Eisessig). F: 211—212° (Zers.). Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol und Aceton, leicht in heißem Eisessig, löslich in Benzol. — Zerfällt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt in Tetrachlorphthalsäureanhydrid und Tetrachloreosin. Addiert bei gewöhnlicher Temperatur ca. 4 Mol Ammoniak, von denen 2 Mol bei 60° abgespalten werden. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit granatroter Farbe. — $(NH_4)_2C_{14}H_2O_5Cl_4Br_2$. Gelb.

3. ***2'.5'-Dioxy-a-oxo-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-[2.5-Dioxy-benzoyl]-benzoesäure, 2'.5'-Dioxy-benzophenon-carbonsäure-(2)*** $C_{14}H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel.

OH CO₂H
⟨ ⟩·CO·⟨ ⟩
HO

3.4.5.6-Tetrachlor-2-[2.5-dioxy-benzoyl]-benzoesäure, 3.4.5.6-Tetrachlor-2'.5'-dioxy-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_6O_5Cl_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt Tetrachlorphthalsäure oder ihr Anhydrid mit Borsäure und Hydrochinon auf 195—230° (HÖVERMANN, *B.* **47**, 1210). — Gelbe Nadeln (aus Xylol). F: 231°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig in Benzol. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 150—165° 5.6.7.8-Tetrachlor-1.4-dioxy-anthrachinon. — Die Lösungen in Alkalien und in konz. Schwefelsäure sind orange.

4. ***3'.4'-Dioxy-a-oxo-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-[3.4-Dioxy-benzoyl]-benzoesäure, 2-Protocatechuyl-benzoesäure, 3'.4'-Dioxy-benzophenon-carbonsäure-(2)*** $C_{14}H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel.

HO CO₂H
HO·⟨ ⟩·CO·⟨ ⟩

2-[3.4-Dimethoxy-benzoyl]-benzoesäure, 2-Veratroyl-benzoesäure, 3'.4'-Dimethoxy-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{14}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 1008)*. *B.* Entsteht anscheinend beim Erhitzen von 4-[2-Brom-benzoyl]-veratrol mit Kaliumcyanid, Kupfercyanür und Wasser auf 190° (ROSENMUND, STRUCK, *B.* **52**, 1755). — Das Natriumsalz schmeckt schwach süß (COHN, *P. C. H.* **55**, 744).

2. **3.4 (oder 5.6) - Dioxy - α - oxo - 3'.4' - dimethyl - diphenylmethan - carbonsäure - (2), 3.4 (oder 5.6) - Dioxy - 2 - [3.4 - dimethyl - benzoyl] - benzoesäure, 3.4 (oder 5.6) - Dioxy - 3'.4' - dimethyl - benzophenon - carbonsäure - (2)** $C_{16}H_{14}O_5$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Durch Erhitzen von Hemipinsäureanhydrid, o-Xylol und Aluminiumchlorid (BRADBURY, WEIZMANN, *Soc.* **105**, 2749). — Nadeln (aus Eisessig). F: 238°. — Liefert bei kurzem Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und wenig wasserfreier Borsäure auf 130° 5.6 (oder 7.8)-Dimethyl-alizarin und 6.7-Dimethyl-alizarin.

CH_3 (CH₃)·C₆H₃·CO·C₆H₂(CO₂H)(OH)·OH oder CH_3·C₆H₃(CH₃)·CO·C₆H₂(CO₂H)(OH)(OH)

3. **δ - Oxo - α.ζ - bis - [4 - oxy - phenyl] - hexan - β - carbonsäure, α.δ - Bis - [4 - oxy - benzyl] - lävulinsäure** $C_{19}H_{20}O_5$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH)\cdot CO_2H$.

Dimethyläther, α.δ-Dianisyl-lävulinsäure $C_{21}H_{24}O_5$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von α.δ-Dianisal-lävulinsäure mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Alkohol (BORSCHE, *B.* **47**, 1121). — Prismen (aus Alkohol). F: 133—134°.

f) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_5$.

Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{16}H_{12}O_5$.

1. ***γ - Oxo - γ - phenyl - α - [2.4 - dioxy - phenyl] - α - propylen - β - carbonsäure, 2.4 - Dioxy - α - benzoyl - zimtsäure*** $C_{16}H_{12}O_5$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CH:C(CO_2H)\cdot CO\cdot C_6H_5$.

2.4-Dimethoxy-α-benzoyl-zimtsäurenitril, ω-[2.4-Dimethoxy-benzal]-ω-cyan-acetophenon $C_{18}H_{15}O_3N$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:C(CN)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.4-Dimethoxy-benzaldehyd und ω-Cyan-acetophenon bei Gegenwart von Piperidin in Alkohol (KAUFFMANN, *B.* **52**, 1434). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 156°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

2. ***γ - Oxo - γ - phenyl - α - [2.5 - dioxy - phenyl] - α - propylen - β - carbonsäure, 2.5 - Dioxy - α - benzoyl - zimtsäure*** $C_{16}H_{12}O_5$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CH:C(CO_2H)\cdot CO\cdot C_6H_5$.

2.5 - Dimethoxy - α - benzoyl - zimtsäurenitril, ω - [2.5 - Dimethoxy - benzal] - ω-cyan-acetophenon $C_{18}H_{15}O_3N$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:C(CN)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.5-Dimethoxy-benzaldehyd und ω-Cyan-acetophenon in Gegenwart von wenig Piperidin in Alkohol (KAUFFMANN, *B.* **49**, 1336). — Fluorescierende Krystalle (aus Alkohol). Existiert in einer gelben und einer orangeroten Modifikation. Die gelbe Modifikation schmilzt teilweise bei 124°, wird bei weiterem Erhitzen wieder fest und geht dabei in die bei 130° schmelzende orangerote Modifikation über. Beide Modifikationen sind leicht löslich in Chloroform, Aceton und Pyridin, ziemlich schwer in Äther, schwer in Alkohol, sehr wenig in Ligroin.

3. ***γ - Oxo - γ - phenyl - α - [3.4 - dioxy - phenyl] - α - propylen - β - carbonsäure, 3.4 - Dioxy - α - benzoyl - zimtsäure*** $C_{16}H_{12}O_5$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CH:C(CO_2H)\cdot CO\cdot C_6H_5$.

4-Oxy-3-methoxy-α-benzoyl-zimtsäurenitril, ω-[4-Oxy-3-methoxy-benzal]-ω-cyan-acetophenon, ω-Vanillal-ω-cyan-acetophenon $C_{17}H_{13}O_3N$ = $(CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CH:C(CN)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Vanillin und ω-Cyan-acetophenon in siedendem Alkohol (KAUFFMANN, *B.* **52**, 1435). — Tiefgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 143°. — Die Lösung in Alkohol wird auf Zusatz von Alkali orangerot.

3.4-Dimethoxy-α-benzoyl-zimtsäurenitril, ω-[3.4-Dimethoxy-benzal]-ω-cyan-acetophenon $C_{18}H_{15}O_3N$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:C(CN)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Veratrumaldehyd und ω-Cyan-acetophenon in Alkohol bei Gegenwart von Piperidin (KAUFFMANN, *B.* **52**, 1434). — Strohgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 106°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

g) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_5$.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{15}H_8O_5$.

1. ***2 - Oxy - anthrachinon - carbonsäure - (1)*** $C_{15}H_8O_5$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4<(CO)(CO)>C_6H_2(CO_2H)\cdot OH$

3-Brom-2-oxy-anthrachinon-carbonsäure-(1)-nitril, 3-Brom-2-oxy-1-cyan-anthrachinon $C_{15}H_6O_3NBr = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(OH)\cdot CN$. *B.* Beim Kochen von 1.3-Dibrom-2-oxy-anthrachinon mit Kupfercyanür und Pyridin (Höchster Farbw., D. R. P. 271790; *C.* **1914** I, 1383; *Frdl.* **11**, 593). — Flocken. — Wird von Schwefelsäure zur entsprechenden Carbonsäure verseift. Gibt eine blaue bis rötlichblaue Küpe. Liefert ein rotes, wenig lösliches Pyridinsalz.

2-Phenylmercapto-1-cyan-anthrachinon, Phenyl-[1-cyan-anthrachinonyl-(2)]-sulfid $C_{21}H_{11}O_2NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(S\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Durch Kochen von 2-Brom-1-cyan-anthrachinon mit Phenylrhodanid und Kaliumcarbonat in Amylalkohol (Schaarschmidt, *A.* **409**, 75). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 207°. — Die Küpe ist intensiv blaugrün. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit carminroter Farbe.

2-p-Tolylmercapto-1-cyan-anthrachinon, p-Tolyl-[1-cyan-anthrachinonyl-(2)]-sulfid $C_{22}H_{13}O_2NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CN)\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 2-Brom-1-cyan-anthrachinon mit Thio-p-kresol und Kaliumcarbonat in Amylalkohol (Schaarschmidt, *A.* **409**, 72). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 251°. — Liefert beim Erhitzen mit 95%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad 7-Methyl-1.2-phthalyl-thioxanthon. Die Hydrosulfit-Küpe ist blaugrün. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit violettroter Farbe.

2-[Anthrachinonyl-(1)-mercapto]-1-cyan-anthrachinon, Anthrachinonyl-(1)-[1-cyan-anthrachinonyl-(2)]-sulfid $C_{29}H_{13}O_4NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CN)\cdot S\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Durch Kochen von 1-Mercapto-anthrachinon oder 1-Rhodan-anthrachinon mit 2-Brom-1-cyan-anthrachinon und Kaliumcarbonat in Amylalkohol (Schaarschmidt, *A.* **409**, 73; D. R. P. 269800; *C.* **1914** I, 720; *Frdl.* **11**, 670). — Gelbe Nädelchen (aus Nitrobenzol). Ist bei 310° noch nicht geschmolzen. — Liefert beim Erhitzen mit 96%iger Schwefelsäure auf 190° 1.2; 5.6-Diphthalyl-thioxanthon. — Die Küpe ist braunrot und färbt Baumwolle sehr schwach gelb. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

2-[Anthrachinonyl-(2)-mercapto]-1-cyan-anthrachinon, Anthrachinonyl-(2)-[1-cyan-anthrachinonyl-(2)]-sulfid $C_{29}H_{13}O_4NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CN)\cdot S\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Durch Kochen von 2-Mercapto-anthrachinon mit 2-Brom-1-cyan-anthrachinon und Kaliumcarbonat in Amylalkohol (Schaarschmidt, *A.* **409**, 74; D. R. P. 269800; *C.* **1914** I, 720; *Frdl.* **11**, 670). — Hellgelbe Nädelchen (aus Nitrobenzol). Ist bei 310° noch nicht geschmolzen. — Liefert beim Erhitzen mit 96%iger Schwefelsäure auf 190° 1.2; 6.7-Diphthalyl-thioxanthon (?). — Die Küpe ist gelbbraun. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

1.5-Bis-[1-cyan-anthrachinonyl-(2)-mercapto]-anthrachinon $C_{44}H_{18}O_6N_2S_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CN)\cdot S\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot S\cdot C_6H_2(CN)(CO)_2C_6H_4$. *B.* Durch Kochen von 1.5-Dimercapto-anthrachinon mit 2-Brom-1-cyan-anthrachinon und Kaliumcarbonat in Amylalkohol (Schaarschmidt, *A.* **409**, 74; D. R. P. 269800; *C.* **1914** I, 720; *Frdl.* **11**, 670). — Orangegelbes Pulver (aus Nitrobenzol). Ist bei 310° noch nicht geschmolzen. Unlöslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 200° das entsprechende Bis-thioxanthonderivat $C_{44}H_{16}O_8S_2$ (Syst. No. 2798). — Die Küpe ist grün und färbt Baumwolle schwach gelb.

2. ***4-Oxy-anthrachinon-carbonsäure-(1)*** $C_{15}H_8O_5$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Anthrachinon mit CO_2H und OH]

4-Methylmercapto-anthrachinon-carbonsäure-(1), Methyl-[4-carboxy-anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{16}H_{10}O_4S = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(S\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Rhodan-anthrachinon-carbonsäure-(1) durch aufeinanderfolgende Einw. von alkoh. Kalilauge und Methyljodid (Gattermann, *A.* **393**, 177). — Gelbrote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 278°.

4-Rhodan-anthrachinon-carbonsäure-(1) $C_{16}H_7O_4NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(S\cdot CN)\cdot CO_2H$. *B.* Aus diazotierter 4-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(1) durch Umsetzen mit Kaliumrhodanid und Verkochen (Gattermann, *A.* **393**, 176). — Graugelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Zersetzt sich bei 280°. — Liefert beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak im Rohr auf 110—115° eine Verbindung $C_{15}H_7O_3NS$ (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 4330) (G., *A.* **393**, 194).

[Formel: N—S, C, CO, CO_2H]

3. ***5-Oxy-anthrachinon-carbonsäure-(1)*** $C_{15}H_8O_5$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Anthrachinon mit CO_2H und HO]

5-Methylmercapto-anthrachinon-carbonsäure-(1), Methyl-[5-carboxy-anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{16}H_{10}O_4S = CH_3\cdot S\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Rhodan-anthrachinon-carbonsäure-(1) durch aufeinanderfolgende Einw. von alkoh. Kalilauge und Methyljodid (Gattermann, *A.* **393**, 178). — Gelbbraune Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 276°.

5-Rhodan-anthrachinon-carbonsäure-(1) $C_{16}H_7O_4NS = NC\cdot S\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Aus diazotierter 5-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(1) durch Umsetzen mit Kaliumrhodanid und Verkochen (GATTERMANN, *A.* **393**, 178). — Nadeln (aus Eisessig). F: 307°.

4. ***1-Oxy-anthrachinon-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_8O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verkochen von diazotierter 1-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(2) (SCHOLL, *M.* **34**, 1023). — Gelbe Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 224—225°. Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in Alkalien und Ammoniak mit dunkelroter, in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe.

1-Phenoxy-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{21}H_{12}O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2H)\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit Phenol und Kaliumhydroxyd auf 150° (BASF, D. R. P. 251696; *C.* **1912** II, 1502; *Frdl.* **11**, 683). — Graugelbe Tafeln (aus Ligroin). F: 272°. — Liefert beim Kochen mit Phosphorpentachlorid in Trichlorbenzol 3.4-Phthalyl-xanthon.

1-β-Naphthoxy-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{25}H_{14}O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2H)\cdot O\cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit β-Naphthol und Kaliumhydroxyd auf 130—140° (BASF, D. R. P. 251696; *C.* **1912** II, 1502; *Frdl.* **11**, 683). — Strohgelbe Tafeln (aus Eisessig). F: 262°. — Liefert beim Kochen mit Phosphorpentachlorid in Trichlorbenzol 1.2(oder 2.3)-Benzo-5.6-phthalyl-xanthon.

1-[4-Chlor-phenylmercapto]-anthrachinon-carbonsäure-(2), [4-Chlor-phenyl]-[2-carboxy-anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{21}H_{11}O_4ClS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2H)\cdot S\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Kochen von 1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit 4-Chlor-thiophenol und Kalilauge (BASF, D. R. P. 243750; *C.* **1912** I, 763; *Frdl.* **10**, 726). — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 7-Chlor-3.4-phthalyl-thioxanthon. Löslich in Alkalien mit gelbroter, in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit grünblauer Farbe, die rasch nach Gelbrot umschlägt.

1-p-Tolylmercapto-anthrachinon-carbonsäure-(2), p-Tolyl-[2-carboxy-anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{22}H_{14}O_4S = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2H)\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit Thio-p-kresol und Kalilauge (BASF, D. R. P. 243750; *C.* **1912** I, 763; *Frdl.* **10**, 726). — Orangefarbenes Pulver. — Liefert beim Kochen mit Phosphorpentachlorid in Trichlorbenzol 7-Methyl-3.4-phthalyl-thioxanthon. — Löslich in Alkalien mit gelbroter, in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit schmutzig grüner Farbe, die rasch nach Braunrot umschlägt.

1-β-Naphthylmercapto-anthrachinon-carbonsäure-(2), β-Naphthyl-[2-carboxy-anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{25}H_{14}O_4S = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2H)\cdot S\cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Kochen von 1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit Thio-β-naphthol und Kalilauge (BASF, D. R. P. 243750; *C.* **1912** I, 763; *Frdl.* **10**, 726). — Orangerotes Pulver. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in Trichlorbenzol auf dem Wasserbad 1.2(oder 2.3)-Benzo-5.6-phthalyl-thioxanthon. — Löslich in Alkalien mit gelbroter, in konz. Schwefelsäure mit grünblauer Farbe.

1-[Anthrachinonyl-(2)-mercapto]-anthrachinon-carbonsäure-(2), [Anthrachinonyl-(2)]-[2-carboxy-anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{29}H_{14}O_6S = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2H)\cdot S\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Durch Kochen von 1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit 2-Mercapto-anthrachinon und Kalilauge (BASF, D. R. P. 243750; *C.* **1912** I, 763; *Frdl.* **10**, 726). — Orangefarbenes Pulver. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 1.2; 5.6 (oder 2.3; 5.6)-Diphthalyl-thioxanthon. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit carminroter Farbe.

5. ***3-Oxy-anthrachinon-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_8O_5$, s. nebenstehende Formel.

3-Phenoxy-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{21}H_{12}O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2H)\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 3-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit Phenol, Kaliumcarbonat und Kupferpulver (ULLMANN, DASGUPTA, *B.* **47**, 565). — Fast farblose Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 270° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Nitrobenzol in der Hitze, schwer in Benzol. — Liefert beim Kochen mit Phosphorpentachlorid in Nitrobenzol 2.3-Phthalyl-xanthon. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine orangerote Färbung.

6. ***5-Oxy-anthrachinon-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_8O_5$, s. nebenstehende Formel.

5-Methoxy-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{10}O_5 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 5-Nitro-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit methylalkoholischer Natronlauge (ECKERT, *M.* **35**, 294). — Gelbe Nädelchen (aus Eisessig). F: 279°. Leicht löslich in Eisessig.

2. **α-Oxy-α-phenanthroxyl-acetessigsäure** $C_{18}H_{14}O_5$ = $C_6H_4 \cdot CH \cdot C(CO \cdot CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ / $C_6H_4 \cdot CO$ (ringförmig verbunden).

α-Acetoxy-α-phenanthroxyl-acetessigsäureäthylester $C_{22}H_{20}O_6$ = $C_6H_4 \cdot CH \cdot C(CO \cdot CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ / $C_6H_4 \cdot CO$. *B.* Bei 14-tägigem Aufbewahren von Phenanthrenchinon mit Acetessigester, Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure bei ca. 20° (RICHARDS, *Soc.* **97**, 1459). — Prismen (aus Benzol). F: 148°. — Wird beim Aufbewahren am Licht gelb. Verhalten bei der Einw. von Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure: R.

3. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{19}H_{16}O_5$.

1. *δ-Oxo-α.ζ-bis-[4-oxy-phenyl]-α.ε-hexadien-β-carbonsäure, α.δ-Bis-[4-oxy-benzal]-lävulinsäure* $C_{19}H_{16}O_5$ = $HO.C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H):CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

α.δ-Bis-[4-methoxy-benzal]-lävulinsäure, α.δ-Dianisal-lävulinsäure $C_{21}H_{20}O_5$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H):CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Anisal-lävulinsäure durch Erwärmen mit Anisaldehyd und wäßrig-alkoholischer Natronlauge (BORSCHE, *B.* **48**, 845). Beim Kochen von 5-Oxo-2-[4-methoxy-styryl]-4-anisal-4.5-dihydro-furan mit wäßrig-alkoholischer Sodalösung (B., *B.* **47**, 1120). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 188—189°. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, beim Kochen mit schwefelsäurehaltigem Acetanhydrid, bei der Einw. von Chlorwasserstoff in heißem Eisessig und beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Pyridin 5-Oxo-2-[4-methoxy-styryl]-4-anisal-4.5-dihydro-furan. Liefert mit Phenylhydrazin eine bei 194—196° schmelzende Verbindung.

2. *3-Phenyl-2-[2.α-dioxy-benzyl]-cyclopenten-(3)-on-(5)-carbonsäure-(1)* $C_{19}H_{16}O_5$ = $OC\langle{}^{CH(CO_2H) \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH}_{CH \!=\!=\! C \cdot C_6H_5}$.

3-Phenyl-2-[α-oxy-2-äthoxy-benzyl]-cyclopenten-(3)-on-(5)-carbonsäure-(1) $C_{21}H_{20}O_5$ = $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_5H_3O(C_6H_5) \cdot CO_2H$(?). *B.* Aus 2-[2-Oxy-phenyl]-1-acetyl-3-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-äthylester durch Kochen mit Natronlauge (WIDMAN, *B.* **52**, 1660). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 164° (Zers.). Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol. — Reduziert langsam Permanganat in Aceton. Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid das entsprechende Lacton (Syst. No. 2538). — Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine violette Färbung.

3. *2-[2-Oxy-phenyl]-1-acetyl-3-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)* $C_{19}H_{16}O_5$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot HC$ / $C_6H_5 \cdot CO \cdot HC$ $>C(CO_2H) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Acetyl-3.4-phenacal-3.4-dihydro-cumarin (Syst. No. 2499) durch Einw. von alkoh. Natriumäthylat-Lösung (WIDMAN, *B.* **52**, 1658). — Vierseitige Pyramiden (aus Alkohol). F: 177° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol. — Reduziert Permanganat in Aceton.

2-[2-Oxy-phenyl]-1-acetyl-3-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{21}H_{20}O_5$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_2(CO \cdot CH_3)(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Acetyl-cumarin, ω-Brom-acetophenon (oder ω-Chlor-acetophenon) und alkoh. Natriumäthylat-Lösung unter Eiskühlung (WIDMAN, *B.* **51**, 535). — Prismen (aus Ligroin + Benzol). F: 117°. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol und Benzol. — Reduziert langsam Permanganat in Aceton. Gibt beim Kochen mit Natronlauge 3-Phenyl-2-[α-oxy-2-äthoxy-benzyl]-cyclopenten-(3)-on-(5)-carbonsäure-(1)(?) (W., *B.* **52**, 1660).

2-[2-Acetoxy-phenyl]-1-acetyl-3-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{23}H_{22}O_6$ = $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_2(CO \cdot CH_3)(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von 2-[2-Oxy-phenyl]-1-acetyl-3-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-äthylester mit Acetanhydrid (WIDMAN, *B.* **51**, 536). — Krystalle (aus Methanol). F: 89°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

4. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{20}H_{18}O_5$.

1. *1-Methyl-2-phenyl-3-[2.α-dioxy-benzyl]-cyclopenten-(1)-on-(5)-carbonsäure-(4)* $C_{20}H_{18}O_5$ = $OC\langle{}^{CH(CO_2H) \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH}_{C(CH_3) \!=\!=\! C \cdot C_6H_5}$.

1-Methyl-2-phenyl-3-[α-oxy-2-äthoxy-benzyl]-cyclopenten-(1)-on-(5)-carbonsäure-(4) $C_{22}H_{22}O_5 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_5H_2O(CH_3)(C_6H_5) \cdot CO_2H$ (?). *B.* Aus 2-[2-Oxy-phenyl]-1-propionyl-3-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-äthylester durch Kochen mit Natronlauge (WIDMAN, *B.* **52**, 1661). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 138°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt. — Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine schwarzviolette Färbung.

2. ***2-[2-Oxy-phenyl]-1-propionyl-3-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)***

$$C_{20}H_{18}O_5 = \begin{matrix} HO \cdot C_6H_4 \cdot HC \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot HC \end{matrix} \!\!>\! C(CO_2H) \cdot CO \cdot C_2H_5.$$

2-[2-Oxy-phenyl]-1-propionyl-3-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{22}H_{22}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_2(CO \cdot C_2H_5)(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Propionyl-cumarin, ω-Brom-acetophenon (oder ω-Chlor-acetophenon) und alkoh. Natriumäthylat-Lösung unter Eiskühlung (WIDMAN, *B.* **51**, 537). — Benzolhaltige Nadeln oder Prismen (aus Benzol + Ligroin), die bei ca. 56° schmelzen. Prismen oder sechsseitige Tafeln (aus Eisessig); F: 109° bis 110°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Essigester, leicht in warmem Eisessig. — Gibt beim Kochen mit Natronlauge 1-Methyl-2-phenyl-3-[α-oxy-2-äthoxy-benzyl]-cyclopenten-(1)-on-(5)-carbonsäure-(4)(?) (W., *B.* **52**, 1661).

5. **2-Phenyl-4-[4-oxy-styryl]-cyclohexanol-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)** $C_{21}H_{20}O_5 = (HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH)(HO)C{<}\begin{matrix} CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \\ CH_2 \text{———} CO \end{matrix}{>}CH \cdot CO_2H$.

2-Phenyl-4-[4-methoxy-styryl]-cyclohexanol-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{24}H_{26}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_6O(C_6H_5)(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Benzal-α'-anisal-aceton beim Erwärmen mit Acetessigester in Gegenwart von Piperidin (BORSCHE, *A.* **375**, 175). — Nadeln (aus Alkohol). F: 142°. — Liefert beim Erwärmen mit Natronlauge 2-Phenyl-4-[4-methoxy-styryl]-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester.

h) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_5$.

1. **2-[1.6-Dioxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure** $C_{18}H_{12}O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus gleichen Tln. 1.6-Dioxy-naphthalin und Phthalsäureanhydrid beim Erhitzen auf 180° bis 200° (O. FISCHER, KÖNIG, *B.* **50**, 1011), in besserer Ausbeute beim Erhitzen auf 170—200° in Gegenwart von $2^1/_2$ Tln. Borsäure (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 311213; *C.* **1919** II, 586; *Frdl.* **13**, 292). — Süß schmeckende Krystalle (aus Eisessig). F: 226—227° (G. f. ch. I. B.), 220—221° (F., K.). Sehr wenig löslich in Benzol, Ligroin, Chloroform und Wasser, sonst leicht löslich (G. f. ch. I. B.). — Liefert beim Erhitzen für sich, mit konz. Schwefelsäure oder mit 1.6-Dioxy-naphthalin Dioxy-naphthofluoran (s. nebenstehende Formel) (F., K.). — Löslich in Alkalien mit gelbgrüner bezw. gelber Farbe (G. f. ch. I. B.; F., K.), in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (F., K.). — Mononatriumsalz. Gelbliche Prismen. Leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Wasser, unlöslich in Benzol (G. f. ch. I. B.). — Dinatriumsalz. Hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (G. f. ch. I. B.) — Monokaliumsalz. Gelbe Krystalle (aus Wasser), gelbliche Prismen (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Wasser in der Wärme, schwer löslich in der Kälte (G. f. ch. I. B.; F., K.). — Dikaliumsalz. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser (G. f. ch. I. B.). — Kupfersalz. Grünliches Pulver. Sehr leicht löslich in Alkohol; ziemlich leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser (G. f. ch. I. B.). — Monocalciumsalz. Gelbliche Prismen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser (G. f. ch. I. B.). — Bleisalz. Gelbes Pulver. Schwer löslich in Alkohol und Wasser (G. f. ch. I. B.).

2-[1.6-Dimethoxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure $C_{20}H_{16}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_{10}H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-[1.6-Dimethoxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäuremethylester durch Erwärmen mit verd. Natronlauge (O. FISCHER, KÖNIG, *B.* **50**, 1012). — Fast farblose Prismen (aus 90%igem Alkohol). F: ca. 214°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotgelber Farbe.

2-[1.6-Dimethoxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäuremethylester $C_{21}H_{18}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_{10}H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-[1.6-Dioxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure durch Erwärmen mit Dimethylsulfat und Kalilauge (O. FISCHER, KÖNIG, *B.* **50**, 1012). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 141—142°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit rötlichgelber Farbe.

2. 2-Oxy-1-[α-oxy-4-formyl-benzyl]-naphthalin-carbonsäure-(3), 3-Oxy-4-[α-oxy-4-formyl-benzyl]-naphthoesäure-(2) $C_{19}H_{14}O_5$, s. nebenstehende Formel.

CH(OH)·C_6H_4·CHO; ·OH; ·CO_2H

3-Oxy-4-[α-oxy-4-formyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{20}H_{16}O_5$ = OHC·C_6H_4·CH(OH)·$C_{10}H_5$(OH)·CO_2·CH_3. *B.* Aus 3-Oxy-4-[α-chlor-4-formyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester durch Kochen mit wäßr. Aceton oder aus 3-Oxy-4-[α-brom-4-formyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester durch Einw. von wäßr. Aceton bei Zimmertemperatur (Lugner, *M.* **36**, 149). — Gelbe Prismen (aus wäßr. Aceton). F: 167°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton und Essigester. — Liefert ein bei 215° schmelzendes Phenylhydrazon (L., *M.* **36**, 161). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine kirschrote Färbung, die auf Zusatz von Salpetersäure nach Smaragdgrün umschlägt, mit Eisenchlorid eine indigoblaue Färbung, die beim Erwärmen in Dunkelgrün übergeht (L., *M.* **36**, 150).

3-Oxy-4-[α-methoxy-4-dimethoxymethyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{23}H_{24}O_6$ = $(CH_3·O)_2$HC·C_6H_4·CH(O·CH_3)·$C_{10}H_5$(OH)·CO_2·CH_3. *B.* Aus 3-Oxy-4-[α-chlor-4-formyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester durch Kochen mit Methanol (Lugner, *M.* **36**, 152). — Gelbe Plättchen (aus verd. Methanol). F: 150°. Leicht löslich in Benzol und Aceton, schwerer in Methanol und Äther, fast unlöslich in Ligroin und Wasser. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine kirschrote Färbung, die auf Zusatz von Salpetersäure allmählich in Dunkelgrün übergeht, mit Eisenchlorid eine grüne Färbung.

3-Oxy-4-[α-phenoxy-4-formyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{26}H_{20}O_5$ = OHC·C_6H_4·CH(O·C_6H_5)·$C_{10}H_5$(OH)·CO_2·CH_3. *B.* Aus 3-Oxy-4-[α-chlor-4-formyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester durch Kochen mit Phenol und Natrium in Benzol (Lugner, *M.* **36**, 154). — Gelbliche Nädelchen (aus wäßr. Aceton). F: 171°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Alkohol, Äther und Aceton, sonst schwer löslich. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe, die durch Spuren von Salpetersäure in Kirschrot übergeht. Gibt mit Eisenchlorid eine gelbgrüne Lösung.

3-Oxy-4-[α-p-tolyloxy-4-formyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{27}H_{22}O_5$ = OHC·C_6H_4·CH(O·C_6H_4·CH_3)·$C_{10}H_5$(OH)·CO_2·CH_3. *B.* Aus 3-Oxy-4-[α-chlor-4-formyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester durch Kochen mit p-Kresol und Natrium in Benzol (Lugner, *M.* **36**, 155). — Hellgelbe Nadeln (aus Aceton). F: 203°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine kirschrote Färbung, die auf Zusatz von Salpetersäure in Hellbraun übergeht, mit Eisenchlorid eine gelbgrüne Färbung.

3-Oxy-4-[α-thymoxy-4-formyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{30}H_{28}O_5$ = OHC·C_6H_4·CH[O·C_6H_3(CH_3)·CH$(CH_3)_2$]·$C_{10}H_5$(OH)·CO_2·CH_3. *B.* Durch Kochen von 3-Oxy-4-[α-chlor-4-formyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester mit Thymol und Natrium in Alkohol (Lugner, *M.* **36**, 156). — Gelbe Blättchen (aus Äther). F: 186°. Leicht löslich außer in Petroläther. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine kirschrote Färbung, die auf Zusatz von Salpetersäure über Orange in Dunkelgelb übergeht, mit Eisenchlorid eine grüne Färbung.

Thiosemicarbazon des 3-Oxy-4-[α-oxy-4-formyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylesters $C_{21}H_{19}O_4N_3S$ = H_2N·CS·NH·N:CH·C_6H_4·CH(OH)·$C_{10}H_5$(OH)·CO_2·CH_3. *B.* Aus 3-Oxy-4-[α-oxy-4-formyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester und Thiosemicarbazid in siedender alkoholischer Lösung (Lugner, *M.* **36**, 166). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 210°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine kirschrote Färbung, die auf Zusatz von Salpetersäure über Violett und Blau in Grün übergeht, mit Eisenchlorid eine grüne Färbung. — $AgC_{21}H_{18}O_4N_3S$. Amorphe Flocken, die beim Aufbewahren dunkelbraun werden. Verkohlt allmählich oberhalb 150°.

i) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_5$.

4.4'-Dioxy-3-[2-carboxy-benzoyl]-diphenyl, 6'-Oxy-3'-[4-oxy-phenyl]-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{20}H_{14}O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht aus Phthalsäureanhydrid beim Erwärmen mit 4.4'-Dioxy-diphenyl und $AlCl_3$ auf 130—135° oder besser beim Erwärmen mit 4.4'-Dimethoxy-diphenyl, $AlCl_3$ und Nitrobenzol auf 70—80° (Scholl, Seer, *B.* **44**, 1099). — Gelblich. F: 75—80°.

HO·, ·OH, CO, HO_2C

k) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_5$.

α.ε-Dioxo-α.ε-diphenyl-γ-[4-oxy-phenyl]-pentan-β-carbonsäure, β-[4-Oxy-phenyl]-α.γ-dibenzoyl-propan-α-carbonsäure, β-[4-Oxy-phenyl]-α.γ-dibenzoyl-buttersäure $C_{24}H_{20}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$.

β-[3-Brom-4-methoxy-phenyl]-α.γ-dibenzoyl-buttersäuremethylester $C_{26}H_{23}O_5Br = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_3Br\cdot O\cdot CH_3)\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man kocht 2-[3-Brom-4-methoxy-phenyl]-1.3-dibenzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-methylester mit Zinkstaub und Eisessig (KOHLER, CONANT, *Am. Soc.* **39**, 1713). — Würfel (aus Essigsäure). F: 182°. — Bei Einw. von konzentrierter alkoholischer Kalilauge entsteht eine Säure vom Schmelzpunkt 135° (Zers.), die beim Erhitzen auf 120—140° eine bei 145° schmelzende Verbindung liefert.

l) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_5$.

2-[4-Oxy-phenyl]-1.3-dibenzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)

$$C_{24}H_{18}O_5 = HO\cdot C_6H_4\cdot HC\left\langle\begin{matrix}CH\cdot CO\cdot C_6H_5\\ C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H\end{matrix}\right.$$

2-[3-Brom-4-methoxy-phenyl]-1.3-dibenzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) $C_{25}H_{19}O_5Br = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot C_3H_2(CO\cdot C_6H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt eine Suspension des Methylesters (s. u.) in feuchtem Äther mit Natriummethylat (KOHLER, CONANT, *Am. Soc.* **39**, 1712). — Krystalle (aus Äther). F: 175°. — Zersetzt sich nicht beim Erhitzen auf 220°.

Methylester $C_{26}H_{21}O_5Br = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot C_3H_2(CO\cdot C_6H_5)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther auf 2-[3-Brom-4-methoxy-phenyl]-3-benzoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylester in Benzol (KOHLER, CONANT, *Am. Soc.* **39**, 1712). — Nadeln (aus Alkohol). F: 184°. — Beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig entsteht β-[3-Brom-4-methoxy-phenyl]-α.γ-dibenzoyl-buttersäuremethylester.

3. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_6$.

1-Methyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4) bezw. **1-Methyl-cyclohexen-(4)-diol-(1.5)-dicarbonsäure-(2.4)** $C_9H_{12}O_6 =$

$$OC\left\langle\begin{matrix}CH(CO_2H)\cdot CH_2\\ CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\end{matrix}\right\rangle CH\cdot CO_2H \text{ bezw. } HO\cdot C\left\langle\begin{matrix}C(CO_2H)\text{—}CH_2\\ CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\end{matrix}\right\rangle CH\cdot CO_2H.$$

Diäthylester $C_{13}H_{20}O_6 = C_7H_{10}O_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Ketoform (β-Ester) *(S. 1013)*. Gibt beim Kochen mit 20%iger Kalilauge 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3) (RABE, POLLOCK, *B.* **45**, 2926). Addiert in frisch bereiteter alkoh. Lösung kein Brom (K. H. MEYER, *B.* **45**, 2846). Reagiert sehr langsam mit Eisenchlorid (M.).

b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_6$.

1. **2.2-Dimethyl-1-äthyl-cyclopenten-(3)-ol-(4)-on-(5)-dicarbonsäure-(1.3)** $C_{11}H_{14}O_6 = \begin{matrix}HO_2C\cdot C\cdot C(CH_3)_2\\ \Vert \\ HO\cdot C\text{——}CO\end{matrix}\Big\rangle C(C_2H_5)\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit 2.2-Dimethyl-1-äthyl-cyclopentandion-(4.5)-dicarbonsäure-(1.3), S. 438.

4-Äthoxy-2.2-dimethyl-1-äthyl-cyclopenten-(3)-on-(5)-dicarbonsäure-(1.3)-dimethylester $C_{15}H_{22}O_6 = C_2H_5\cdot O\cdot C_5O(CH_3)_2(C_2H_5)(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Man kocht Diketoapocamphersäuredimethylester mit methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung und Äthyljodid (KOMPPA, ROUTALA, *B.* **44**, 862). — Gelbliches Öl. Kp_9: 166—167°. $D_{17,5}^{17,5}$: 1,1270. $n_D^{17,5}$: 1,4899. — Gibt mit Eisenchlorid keine Reaktion.

2. **1-Cyclohexyl-cyclobutanol-(2)-on-(3)-dicarbonsäure-(1.2)** $C_{12}H_{16}O_6$ = $H_2C<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot C(CO_2H)\cdot CH_2$.
$HO\cdot C(CO_2H)\cdot CO$

a) Höherschmelzende Form, trans-Form. *B.* Man kocht den 4-Monoäthylester oder die Natriumverbindung des Triäthylesters der 5.5-Pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4) mit alkoh. Kalilauge (INGOLD, THORPE, *Soc.* **115**, 364). Aus der niedrigerschmelzenden Form (s. u.) durch Kochen mit Salzsäure (I., TH., *Soc.* **115**, 337). — Prismen mit 2 H_2O (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 206° (Zers.). Die wasserfreie Verbindung ist sehr leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln, außer in Chloroform und Petroläther; die wasserhaltige Verbindung ist in Chloroform leichter löslich als die wasserfreie Verbindung. — Geht beim Erhitzen auf 240—250° in das Anhydrid der cis-Form (Syst. No. 2552) über. Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Cyclohexancarbonsäure (I., TH., *Soc.* **115**, 376). — Gibt keine Färbung mit Eisenchlorid. — $Ag_2C_{12}H_{14}O_6$. — $BaC_{12}H_{14}O_6$.

b) Niedrigerschmelzende Form, cis-Form. *B.* Aus ihrem Anhydrid (Syst. No. 2552) beim Auflösen in Natronlauge (INGOLD, THORPE, *Soc.* **115**, 365). — Krystalle (aus einem Gemisch von Äther, Benzol und Alkohol). F: 145° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, fast unlöslich in Äther. — Verwandelt sich beim Schmelzen in das Anhydrid. Geht beim Kochen mit Salzsäure in die höherschmelzende Form über (I., TH., *Soc.* **115**, 337).

3. **4-Methyl-1-cyclohexyl-cyclobutanol-(2)-on-(3)-dicarbonsäure-(1.2)** $C_{13}H_{18}O_6$ = $H_2C<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot C(CO_2H)\cdot CH\cdot CH_3$.
$HO\cdot C(CO_2H)\cdot CO$

a) Höherschmelzende Form, trans-Form. *B.* Beim Kochen von 2-Methyl-5.5-pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester mit alkoh. Kalilauge (INGOLD, THORPE, *Soc.* **115**, 371). Aus der cis-Form (s. u.) beim Kochen mit konz. Salzsäure (I., TH., *Soc.* **115**, 372). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 185° (Zers.). — Beim Erhitzen auf 230° entsteht das Anhydrid der cis-Form (Syst. No. 2552).

b) Niedrigerschmelzende Form, cis-Form. *B.* Beim Kochen ihres Anhydrids (Syst. No. 2552) mit Wasser (INGOLD, THORPE, *Soc.* **115**, 371). — Krystalle (aus Wasser). F: 148° (Zers.). Leichter löslich in Wasser als die trans-Form. — Verwandelt sich beim Schmelzen in das Anhydrid. Geht bei längerem Kochen mit konz. Salzsäure quantitativ in die trans-Form (s. o.) über.

c) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_6$.

1. **3.4.5-Trioxy-α-oxo-phenylessigsäure, 3.4.5-Trioxy-benzoylameisensäure, Galloylameisensäure, 3.4.5-Trioxy-phenylglyoxylsäure** $C_8H_6O_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man behandelt Pentaacetyl-m-digallussäure mit Benzoylchlorid und Kaliumcyanid in Wasser und verseift den in Sodalösung unlöslichen Anteil des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure (FRANCIS, NIERENSTEIN, *A.* **382**, 208). Durch Verseifung von Tricarbäthoxygalloylcyanid (FR., N., *A.* **382**, 209). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 114—116°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Benzol. — Absorbiert in alkal. Lösung lebhaft Sauerstoff unter Rotfärbung. Reduziert FEHLINGsche Lösung. — Gibt mit Eisenchlorid die gleiche Färbung wie Gallussäure. Wird durch Kaliumcyanid violett gefärbt.

[Formel: Benzolring mit $CO\cdot CO_2H$ oben, HO· und ·OH seitlich, OH unten]

4-Oxy-3.5-dimethoxy-benzoylameisensäure, Syringoylameisensäure $C_{10}H_{10}O_6$ = $(CH_3\cdot O)_2(HO)C_6H_2\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Man verseift [4-Oxy-3.5-dimethoxy-phenyl]-tartronsäure-diäthylester durch Kochen mit Kalilauge, neutralisiert mit Salzsäure und kocht das Reaktionsgemisch mit Kupfersulfat (MAUTHNER, *A.* **395**, 276). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 128° bis 129°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, sehr wenig in Ligroin und Petroläther. — Beim Kochen mit Dimethyl-p-toluidin entsteht Syringaaldehyd. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Das p-Nitro-phenylhydrazon schmilzt bei 225° (Zers.).

3.4.5-Tris-[carbäthoxy-oxy]-phenylglyoxylsäurenitril, Tricarbäthoxy-galloylcyanid $C_{17}H_{17}O_{10}N$ = $(C_2H_5\cdot O_2C\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CN$. *B.* Aus Tricarbäthoxygalloylchlorid (nicht näher beschrieben) und Kaliumcyanid in salzsaurer Lösung unter Eiskühlung (FRANCIS, NIERENSTEIN, *A.* **382**, 208). — Nadeln (aus Ligroin). F: 98°. Leicht löslich in Chloroform, Ligroin, Alkohol und Benzol.

2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_9H_8O_6$.

1. *β-Oxo-β-[2.4.6-trioxy-phenyl]-propionsäure, 2.4.6-Trioxy-benzoylessigsäure, 2.4.6-Trioxy-acetophenon-ω-carbonsäure* $C_9H_8O_6$, s. nebenstehende Formel.

$CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$; HO·, ·OH, OH (Formel)

2.4.6-Trioxy-benzoylessigsäurenitril, 2.4.6-Trioxy-ω-cyan-acetophenon, 2-Cyanacetyl-phloroglucin $C_9H_7O_4N = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Man leitet Chlorwasserstoff in eine Lösung von Phloroglucin und Malonitril in Äther ein, behandelt das Reaktionsprodukt mit Schwefelsäure und erwärmt es mit Wasser (SONN, *B.* **50**, 1295). — Amorph. F: ca. 260° (Zers.). Löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in Aceton, unlöslich in Ligroin, Äther und Benzol. — Gibt beim Erwärmen mit verd. Säuren 5.7-Dioxy-2.4-dioxo-chroman. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine grünschwarze Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser in Violettrot übergeht.

2. *β-Oxo-β-[3.4.5-trioxy-phenyl]-propionsäure, 3.4.5-Trioxy-benzoylessigsäure, Galloylessigsäure, 3.4.5-Trioxy-acetophenon-ω-carbonsäure* $C_9H_8O_6$, s. nebenstehende Formel.

$CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$; HO·, ·OH, OH (Formel)

3.4.5-Trimethoxy-benzoylessigsäureäthylester $C_{14}H_{18}O_6 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 1018)*. *B.* Man erwärmt Trimethylgallussäuremethylester mit Essigester und Natrium (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **82**, 278). — F: 95° (M.). — Bei Reduktion mit amalgamiertem Aluminium und Alkohol und nachfolgender Verseifung mit heißer wäßrig-alkoholischer Natronlauge entsteht 3.4.5-Trimethoxy-zimtsäure (BOGERT, ISHAM, *Am. Soc.* **36**, 519). Liefert beim Kochen mit 25%iger Schwefelsäure 3.4.5-Trimethoxy-acetophenon (M.). Gibt beim Behandeln mit Resorcin in 73%iger Schwefelsäure unter Kühlung 7-Oxy-4-[3.4.5-trimethoxy-phenyl]-cumarin (B., I., *Am. Soc.* **36**, 518).

3. *2.4.6-Trioxy-3-acetyl-benzol-carbonsäure-(1), 2.4.6-Trioxy-3-acetyl-benzoesäure, Phloracetophenon-carbonsäure-(3)* $C_9H_8O_6$, s. nebenstehende Formel.

CO_2H; HO·, ·OH, $\cdot CO\cdot CH_3$, OH (Formel)

Äthylester $C_{11}H_{12}O_6 = CH_3\cdot CO\cdot C_6H(OH)_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man kocht 5.7-Dioxy-2.4-dioxo-chroman-carbonsäure-(6 oder 8)-äthylester mit Eisessig und Salzsäure (SONN, *B.* **52**, 257). Aus 2.4.6-Trioxy-3-carbäthoxy-benzoylessigsäure beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Eindampfen mit Ammoniak (S., *B.* **52**, 259). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder starker Essigsäure). F: 77—78°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, Benzol und heißem Ligroin, schwer in heißem Wasser. — Bei längerer Einw. von 25%iger Kalilauge bei Zimmertemperatur entsteht Phloroglucin-carbonsäure-(2)-äthylester. — Wird durch Eisenchlorid in Alkohol weinrot gefärbt.

3. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{10}O_6$.

1. *γ-Oxo-γ-[2.3.4-trioxy-phenyl]-propan-α-carbonsäure, β-[2.3.4-Trioxy-benzoyl]-propionsäure* $C_{10}H_{10}O_6$, s. nebenstehende Formel.

$CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$; ·OH, ·OH, OH (Formel)

β-**[2-Oxy-3.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure** $C_{12}H_{14}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(OH)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt Bernsteinsäureanhydrid mit Pyrogalloltrimethyläther und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbad (BARGELLINI, GIUA, *G.* **42** I, 207). — Nadeln (aus Wasser oder Benzol). F: 152°. Löslich in Alkohol, Benzol und Aceton, schwer löslich in Petroläther. — Reagiert nicht mit Dimethylsulfat. Gibt mit Methyljodid in methylalkoholischer Kalilauge den Methylester (s. u.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Dunkelrot übergeht. Gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine rote Färbung.

β-**[2-Oxy-3.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäuremethylester** $C_{13}H_{16}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(OH)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus *β*-[2-Oxy-3.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure beim Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure oder bei Einw. von Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge (BARGELLINI, GIUA, *G.* **42** I, 209). — Nadeln (aus Wasser). F: 106°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform, schwer in Petroläther. Löslich in konz Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe.

2. *γ-Oxo-γ-[2.4.5-trioxy-phenyl]-propan-α-carbonsäure, β-[2.4.5-Trioxy-benzoyl]-propionsäure* $C_{10}H_{10}O_6$, s. nebenstehende Formel.

$CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$; ·OH, HO·, OH (Formel)

β-**[2.4.5-Trimethoxy-benzoyl]-propionsäure** $C_{13}H_{16}O_6 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt Oxyhydrochinontrimethyläther mit Bernsteinsäureanhydrid in Gegen-

wart von $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbad (BARGELLINI, GIUA, *G.* **42** I, 206). — Nadeln (aus Wasser). F: 168—169°. Löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer löslich in Benzol und Petroläther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüngelber Farbe.

β-[2.4.5-Trimethoxy-benzoyl]-propionsäuremethylester $C_{14}H_{18}O_6 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus β-[2.4.5-Trimethoxy-benzoyl]-propionsäure beim Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure (BARGELLINI, GIUA, *G.* **42** I, 207). — Blättchen (aus Wasser). F: 110—111°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer in Benzol und Petroläther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe.

d) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_6$.

γ-Oxo-γ-[4-oxy-phenyl]-propan-α.α-dicarbonsäure, β-[4-Oxy-benzoyl]-isobernsteinsäure, 4-Oxy-phenacylmalonsäure $C_{11}H_{10}O_6 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$.

4-Methoxy-phenacylmalonsäure $C_{12}H_{12}O_6 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Man erwärmt das Lacton des 2-[2-Oxy-phenyl]-3-anisoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-monoäthylesters (s. nebenstehende Formel) mit 4%iger Natronlauge (WIDMAN, *B.* **51**, 909). Man setzt Natrium-malonsäurediäthylester in Alkohol mit ω-Chlor-4-methoxy-acetophenon um und verseift das Reaktionsprodukt mit 6%iger Kalilauge (W.). — Nadeln (aus Wasser). F: 162° (Zers.).

[Formel: C_6H_4-Ring—CH<(CH·CO·C_6H_4·O·CH_3)(C·CO_2·C_2H_5), Ring—O—CO—C]

e) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_6$.

1. **β.δ-Dioxo-ζ-[3.4-dioxy-phenyl]-ε-hexylen-γ-carbonsäure, α-[3.4-Dioxy-cinnamoyl]-acetessigsäure** $C_{12}H_{12}O_6 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

α-[4-Oxy-3-methoxy-cinnamoyl]-acetessigsäureäthylester, α-Feruloyl-acetessigester $C_{16}H_{18}O_6 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man schüttelt eine äther. Lösung von α-[Carbomethoxy-feruloyl]-acetessigester mit 1%iger Natronlauge (LAMPE, *B.* **51**, 1350). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 116—118°. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

α-[3-Methoxy-4-(carbomethoxy-oxy)-cinnamoyl]-acetessigsäureäthylester, α-[Carbomethoxy-feruloyl]-acetessigester $C_{18}H_{20}O_8 = CH_3\cdot O_2C\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man erwärmt Natrium-acetessigester in Äther mit Carbomethoxyferuloylchlorid auf dem Wasserbad (LAMPE, *B.* **51**, 1349). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 91—93°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine rote Färbung.

2. **1-Methyl-3-phenyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4) bezw. 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(4)-diol-(1.5)-dicarbonsäure-(2.4)**

$$C_{15}H_{16}O_6 = C_6H_5\cdot HC{<}{\begin{matrix}CH(CO_2H)\cdot C(CH_3)(OH)\\ CH(CO_2H)\text{———————}CO\end{matrix}}{>}CH_2 \text{ bezw. }$$

$$C_6H_5\cdot HC{<}{\begin{matrix}CH(CO_2H)\cdot C(CH_3)(OH)\\ C(CO_2H)\text{═════}C(OH)\end{matrix}}{>}CH_2.$$

Dimethylester, „Benzal-bis-acetessigsäuredimethylester" $C_{17}H_{20}O_6 = (CH_3)(C_6H_5)C_6H_6O_3(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kondensation von Benzaldehyd mit Acetessigsäuremethylester bei Gegenwart von Piperidin (DIECKMANN, *B.* **45**, 2693). — Nadeln. F: 183°. — Beim Kochen mit 1 Mol Natriummethylat in Methanol entsteht 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-carbonsäure-(2)-methylester.

f) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_6$.

2.6 (bezw. 4.6)-Dioxy-8-methyl-naphthochinon-(1.4 bezw. 1.2)-carbonsäure-(5) $C_{12}H_8O_6$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Man erwärmt 3.7-Dioxy-5-methyl-naphthochinon-(1.4)-dicarbonsäure-(2.8) bezw. 4.6-Dioxy-8-methyl-naphthochinon-(1.2)-dicarbonsäure-(3.5) mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbad (DIMROTH, *A.* **399**, 20). — Braungelbe Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol und Ligroin. Leicht löslich in heißem Wasser mit braungelber Farbe, die auf Zusatz von Alkali in Rot umschlägt. — Beim Behandeln mit Brom in Essigsäure entsteht α-Bromcarmin (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 632); bei Einw. von Brom in Eisessig bei 40° erhält man x-Brom-2.6 (bezw. 4.6)-dioxy-8-methyl-naphthochinon-(1.4 bezw. 1.2)-carbonsäure-(5). — Mit braungelber Farbe löslich in konz. Schwefelsäure. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine braunrote Färbung. — Färbt gebeizte Stoffe in gelblichen bis bräunlichen Tönen an. — $KC_{12}H_7O_6$. Citronengelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $K_2C_{12}H_6O_6$. Orangerote Spieße (aus verd. Alkohol). Viel leichter löslich in Wasser als das Monokaliumsalz.

[Formeln: CH_3, HO·, ·CO, C·OH, CH, CO, CO_2H bezw. CH_3, HO·, ·CO, CO, C(OH), CH, CO_2H]

x-Brom-2.6 (bezw. 4.6)-dioxy-8-methyl-naphthochinon-(1.4 bezw. 1.2)-carbonsäure-(5) $C_{12}H_7O_6Br = CH_3 \cdot C_{10}HO_2Br(OH)_2 \cdot CO_2H$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 240—244° (DIMROTH, *A.* **399**, 22). Leicht löslich in heißem Wasser mit rotgelber Farbe; löslich in Alkalien mit bläulichroter Farbe. — Liefert beim Behandeln mit Brom in wäßr. Lösung α-Bromcarmin (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 632), in methylalkoholischer Lösung β-Bromcarmin (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 700).

g) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_6$.

1. 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[dicarboxymethid]-(4) bezw. **[3.4-Dioxo-3.4-dihydro-naphthyl-(1)]-malonsäure, 4-[Dicarboxymethyl]-naphthochinon-(1.2), Naphthochinon-(1.2)-malonsäure-(4)** $C_{13}H_8O_6$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C[:C(CO_2H)_2]\cdot CH}{CO\text{———}C\cdot OH}$ bezw. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C[CH(CO_2H)_2]:CH}{CO\text{———}CO}$.

2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[dicarbäthoxymethid]-(4), 3-Oxy-4-oxo-1-dicarbäthoxymethylen-1.4-dihydro-naphthalin bezw. 4-[Dicarbäthoxymethyl]-naphthochinon-(1.2), Naphthochinon-(1.2)-malonsäure-(4)-diäthylester $C_{17}H_{16}O_6 = C_{11}H_6O_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 1030)*. Bei längerem Erhitzen mit Pyridin entsteht 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-methid-(4) bezw. 4-Methyl-naphthochinon-(1.2) (DEAN, NIERENSTEIN, *Soc.* **109**, 593).

2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{10}O_6$.

1. *2'.4'.5'-Trioxy-α-oxo-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-[2.4.5-Trioxy-benzoyl]-benzoesäure, 2'.4'.5'-Trioxy-benzophenon-carbonsäure-(2)* $C_{14}H_{10}O_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt Oxyhydrochinontriacetat mit Phthalsäureanhydrid, Borsäure und Benzoesäure auf 180° (DIMROTH, FICK, *A.* **411**, 321). — Hellgelbe Blättchen mit 1 H_2O (aus Wasser). Sintert oberhalb 220°. F: 230°. Die Lösung in Wasser ist gelb und wird bei Zusatz von Alkali rötlichbraun. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und Borsäure auf 150° 1.2.4-Trioxy-anthrachinon. — Zinksalz. Dunkelrotes Pulver. Schwer löslich in siedendem Wasser.

[Formel: OH, HO·, ·CO·, OH, CO_2H]

2'.4'.5'-Trimethoxy-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{17}H_{16}O_6 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Oxyhydrochinontrimethyläther mit Phthalsäureanhydrid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (BARGELLINI, *G.* **44** I, 196). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 191—192°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, löslich in Benzol, leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 1.4-Dioxy-2-methoxy-anthrachinon. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

2'.4'.5'-Trimethoxy-benzophenon-carbonsäure-(2)-methylester $C_{18}H_{18}O_6 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man kocht 2'.4'.5'-Trimethoxy-benzophenon-carbonsäure-(2)

mit Methanol und konz. Schwefelsäure (BARGELLINI, *G.* **44** I, 197). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 102—103°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform.

2. ***2'.4'.6'-Trioxy-α-oxo-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-[2.4.6-Trioxy-benzoyl]-benzoesäure, 2'.4'.6'-Trioxy-benzophenon-carbonsäure-(2)*** $C_{14}H_{10}O_6$, s. nebenstehende Formel.

OH / HO·C₆H₂(OH)·CO·C₆H₄·CO₂H (Strukturformel)

Äthylester $C_{16}H_{14}O_6 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. F: 95° (BAYER & Co., D. R. P. 269336; *C.* **1914** I, 508; *Frdl.* **11**, 1170).

3. ***α-Oxo-γ-[3-oxy-naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-propan-α-carbonsäure, α-Oxo-γ-[3-oxy-naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-buttersäure*** bezw. ***α-Oxo-γ-[4-oxy-naphthochinon-(1.2)-yl-(3)]-propan-α-carbonsäure, α-Oxo-γ-[4-oxy-naphthochinon-(1.2)-yl-(3)]-buttersäure*** $C_{14}H_{10}O_6$, s. untenstehende Formeln.

$C_6H_4<^{CO\cdot C\cdot OH}_{CO\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H}$ bezw. $C_6H_4<^{CO\cdot CO}_{C(OH)=C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H}$

Dibromid der {β-[3-Oxy-naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-vinyl}-glyoxylsäure $C_{14}H_8O_6Br_2 = HO\cdot C_{10}H_4O_2\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt {β-[3-Oxy-naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-vinyl}-glyoxylsäure mit etwas mehr als 2 Atomen Brom in Äther oder Schwefelkohlenstoff unter Kühlung (SCHOLL, ZINKE, *B.* **52**, 1148). — Wurde nicht rein erhalten. Gelbes, krystallinisches Pulver. Sintert bei ca. 83°; F: ca. 150° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, löslich in Äther, unlöslich oder sehr wenig löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Ligroin und Benzol. — Spaltet bei Zimmertemperatur Bromwasserstoff ab unter Bildung eines Produktes, das {α-Brom-β-[3-oxy-naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-vinyl}-glyoxylsäure (vermutlich in 2 stereoisomeren Formen) enthält; dieses Produkt liefert beim Kochen mit Wasser 2.3-Phthalyl-furan (SCH., Z., *B.* **52**, 1154), beim Kochen mit Alkohol 3-Brom-5.6-phthalyl-pyron-(2) (SCH., Z., *B.* **52**, 1159). Das Dibromid liefert beim Kochen mit Methanol {α-Brom-β-[3-oxy-naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-vinyl}-glyoxylsäure-methylester und 2.3-Phthalyl-furan-oxalylsäure-(5)-methylester (SCH., Z., *B.* **52**, 1149).

3. **β.γ.δ-Trioxy-α-oxo-δ.δ-diphenyl-butan-α-carbonsäure, β.γ.δ-Trioxy-α-oxo-δ.δ-diphenyl-n-valeriansäure** bezw. **3.4.5-Trioxy-2.2-diphenyl-tetrahydrofuran-carbonsäure-(5), „Diphenylaldoerythrosecarbonsäure"** $C_{17}H_{16}O_6 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CO_2H$ bezw. $\begin{array}{l}HO\cdot HC\cdot C(CO_2H)(OH)\\ HO\cdot HC\text{———}C(C_6H_5)_2\end{array}>O$.

Rechtsdrehende Form. *B.* Man oxydiert linksdrehendes 3.4-Dioxy-5-oxymethyl-2.2-diphenyl-tetrahydrofuran mit Kaliumpermanganat in heißem Wasser (PAAL, KINSCHER, *B.* **44**, 3552). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Nadeln (aus verd. Alkohol). Sintert bei 111°; F: 117°. $[\alpha]_D^{17}$: +201,7° (in Alkohol; p = 1,3). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in heißem Wasser. — Verhalten gegen Phenylhydrazin: P., K.

h) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_6$.

1. **α-Oxo-γ-[3-oxy-naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-β-propylen-α-carbonsäure, {β-[3-Oxy-naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-vinyl}-glyoxylsäure** bezw. **α-Oxo-γ-[4-oxy-naphthochinon-(1.2)-yl-(3)]-β-propylen-α-carbonsäure, {β-[4-Oxy-naphthochinon-(1.2)-yl-(3)]-vinyl}-glyoxylsäure** $C_{14}H_8O_6$, s. untenstehende Formeln. *B.* Man oxydiert eine Lösung von Alizarin in verd. Kalilauge mit Kaliumferricyanid unter schwacher Kühlung; Reinigung über die Calciumsalze

$C_6H_4<^{CO\cdot C\cdot OH}_{CO\cdot C\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CO_2H}$ bezw. $C_6H_4<^{CO\cdot CO}_{C(OH)=C\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CO_2H}$

oder besser über den Äthylester oder den Äthyläther-äthylester (vom Schmelzpunkt 85,5° bis 87°) (SCHOLL, ZINKE, *B.* 51, 1428, 1431). — Honiggelbe wasserhaltige Blättchen, die an der Luft verwittern. Wird oberhalb 150° braun, oberhalb 200° schwarz und schmilzt dann bei ca. 230° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther, sehr wenig oder unlöslich in Chloroform, Petroläther, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Die rotgelbe, konzentrierte Lösung in Alkohol wird bei Zusatz von Wasser rot, bei Zusatz von wenig verd. Salzsäure gelb; schwer löslich in kaltem Wasser mit gelber, ziemlich leicht in heißem Wasser mit gelbroter Farbe, die bei Zusatz von wenig Salzsäure in Gelb umschlägt. Leicht löslich in Ammoniak, Alkalien, Natriumcarbonat-Lösung und Natriumacetat-Lösung mit gelblichroter Farbe. Die rohe Säure braucht in der Kälte 2 Mol, in der Hitze 3 Mol Natronlauge zur Neutralisation. — Liefert beim Kochen mit Wasser eine Verbindung $C_{13}H_6O_5$(?) (leicht löslich in Sodalösung) (SCH., Z., *B.* 51, 1433; 52, 1158 Anm. 4). Gibt beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure im Einschlußrohr Phthalsäure. Beim Kochen mit überschüssigem Bromwasser entsteht 2.2-Dibrom-1.3-dioxo-hydrinden (SCH., Z., *B.* 52, 1160). Bei Einw. von etwas mehr als 1 Mol Brom auf die Lösung in Methanol erhält man 2.3-Phthalyl-furan-oxalylsäure-(5)-methylester und {α-Brom-β-[3-oxy-naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-vinyl}-glyoxylsäuremethylester (SCH., Z., *B.* 52, 1149). Verhalten gegen $Na_2S_2O_4$: SCH., Z., *B.* 51, 1432. Das Silbersalz geht beim Erhitzen im Kohlensäure-Strom in 5.6-Phthalyl-pyron-(2) über (SCH., Z., *B.* 52, 1158). Beim Erhitzen des Silbersalzes mit überschüssigem Äthyljodid und Schwefelkohlenstoff erhält man den Äthylester und die beiden Formen des Äthyläther-äthylesters (s. u.) (SCH., Z., *B.* 51, 1434). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Die Lösung in Natronlauge wird bei Zusatz von Zinkstaub erst smaragdgrün, dann gelbgrün. Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung. — Natriumsalz. Braunrote Nadeln (SCH., Z., *B.* 51, 1433). — $K_2C_{14}H_6O_6 + 2H_2O$. Braune Krystalle. Verliert im Vakuum über Schwefelsäure 1 H_2O. — $Ag_2C_{14}H_6O_6$. Braunroter, amorpher Niederschlag (SCH., Z., *B.* 51, 1433; 52, 1158 Anm. 3). — $CaC_{14}H_6O_6 + H_2O$. Schwarzviolett (SCH., Z., *B.* 51, 1430). — $CaC_{14}H_6O_6 + 2H_2O$. Braune, bronzeglänzende Blättchen. Schwer löslich in siedendem Wasser. — $CaC_{14}H_6O_6 + 3H_2O$. Schwarzviolette, spindelförmige Krystalle oder dunkelbraune Stäbchen. Geht bei 110—120° in das Monohydrat über. Beim Lösen in Wasser entsteht das Heptahydrat. — $CaC_{14}H_6O_6 + 7H_2O$. Violettglänzende, braune Stäbchen. Die Lösung in Wasser ist gelblichrot. Beim Aufbewahren im Vakuum über Calciumchlorid oder konz. Schwefelsäure entsteht das Trihydrat, beim Erhitzen auf 110—120° das Monohydrat. Beim Kochen der wäßr. Lösung erhält man das Dihydrat und das Trihydrat.

Äthylester $C_{16}H_{12}O_6 = HO\cdot C_{10}H_4O_2\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Der Äthylester entsteht neben den beiden Formen des Äthyläther-äthylesters (s. u.) beim Erhitzen des Silbersalzes der {β-[3-Oxy-naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-vinyl}-glyoxylsäure mit überschüssigem Äthyljodid und Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbad (SCHOLL, ZINKE, *B.* 51, 1434). — Gelbe, eisblumenartige Krystalle oder braungelbe Nadeln (aus Äthyljodid). F: 149°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Eisessig und Essigester mit gelber Farbe, ziemlich leicht in heißem Wasser und Alkohol mit gelbroter Farbe; löslich in Natriumcarbonat-Lösung und Natriumacetat-Lösung mit roter Farbe. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit grünlichgelber Farbe. Gibt mit Ferrichlorid in Alkohol eine violettrote Färbung.

Äthyläther-äthylester, {β-[3-Äthoxy-naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-vinyl}-glyoxylsäureäthylester $C_{18}H_{16}O_6 = C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_4O_2\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel.

a) Niedrigerschmelzende Form. Gelbe Tafeln, Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 85,5—87° (SCHOLL, ZINKE, *B.* 51, 1435). Ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; ist im allgemeinen leichter löslich als die höherschmelzende Form; unlöslich in Wasser, kalter Natriumcarbonat-Lösung und Natriumacetat-Lösung. — Bei Einw. von 1 Mol Brom auf die Lösung in Äther und nachfolgendem Kochen des Reaktionsproduktes mit Äther entsteht 2.3-Phthalyl-furan-oxalylsäure-(5)-äthylester (SCH., Z., *B.* 52, 1152 Anm.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotgelb.

b) Höherschmelzende Form. Gelbe Nadeln. F: 188° (SCH., Z., *B.* 51, 1435). Ist weniger löslich als die niedrigerschmelzende Form. Unlöslich in Äther und kaltem Essigester. — Reagiert nicht mit Brom (SCH., Z., *B.* 52, 1152 Anm.).

{α-Brom-β-[3-oxy-naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-vinyl}-glyoxylsäure $C_{14}H_7O_6Br = HO\cdot C_{10}H_4O_2\cdot CH:CBr\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Methylesters (S. 507) mit Sodalösung und verd. Natronlauge (SCHOLL, ZINKE, *B.* 52, 1150). Entsteht neben anderen Produkten beim Aufbewahren des Dibromids der {β-[3-Oxy-naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-vinyl}-glyoxylsäure im Vakuum über Kaliumhydroxyd (SCH., Z., *B.* 52, 1149). — Rotgelbe Krystalle. F: 171—172° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton. — Liefert beim Kochen mit Wasser 2.3-Phthalyl-furan. Beim Kochen mit Xylol entsteht eine Säure vom Schmelzpunkt ca. 251—252° (goldgelbe Blättchen).

Methylester $C_{15}H_9O_6Br = HO\cdot C_{10}H_4O_2\cdot CH:CBr\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man kocht das Dibromid der {β-[3-Oxy-naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-vinyl}-glyoxylsäure mit Methanol (SCHOLL, ZINKE, *B.* **52**, 1149). Man läßt etwas mehr als 1 Mol Brom auf eine Lösung von {β-[3-Oxy-naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-vinyl}-glyoxylsäure in Methanol einwirken (SCH., Z.). — Gelbe Prismen (aus Methanol). F: 217° (Zers.). Leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwerer in Alkohol und Äther, sehr wenig oder unlöslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Leicht löslich in Natronlauge, ziemlich leicht in Sodalösung, schwerer in Natriumacetat-Lösung mit gelbroter Farbe. — Die Lösung in Alkalien wird bei Zimmertemperatur langsam, rascher beim Erwärmen orangerot. Verhalten gegen $Na_2S_2O_4$-Lösung: SCH., Z. Ferrichlorid färbt die alkoh. Lösung rot.

Methylester-acetat, {α-Brom-β-[3-acetoxy-naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-vinyl}-glyoxylsäuremethylester $C_{17}H_{11}O_7Br = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_4O_2\cdot CH:CBr\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt {α-Brom-β-[3-oxy-naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-vinyl}-glyoxylsäuremethylester mit Acetanhydrid und einer geringen Menge konz. Schwefelsäure (SCHOLL, ZINKE, *B.* **52**, 1150). — Hellgelbe Blättchen (aus verd. Methanol). F: 188—189°. Unlöslich in heißer Sodalösung.

Äthylester $C_{16}H_{11}O_6Br = HO\cdot C_{10}H_4O_2\cdot CH:CBr\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man kocht das Dibromid der {β-[3-Oxy-naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-vinyl}-glyoxylsäure mit Alkohol (SCHOLL, ZINKE, *B.* **52**, 1152). Man läßt Brom auf eine Lösung von {β-[3-Oxy-naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-vinyl}-glyoxylsäure in Alkohol einwirken (SCH., Z.). — Wurde vermutlich nicht ganz rein erhalten. Goldgelbe Nadeln oder Blättchen (aus verd. Essigsäure). F: ca. 158° (Zers.).

2. α.β-Dioxo-α-phenyl-γ-[3.4-dioxy-2-carboxy-phenyl]-propan, Phenyl-[3.4-dioxy-2-carboxy-benzyl]-diketon bezw. β-Oxy-γ-oxo-γ-phenyl-α-[3.4-dioxy-2-carboxy-phenyl]-α-propylen $C_{16}H_{12}O_6$, s. untenstehende Formeln.

$HO\cdot(OH)C_6H_2(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $HO\cdot(OH)C_6H_2(CO_2H)\cdot CH:C(OH)\cdot CO\cdot C_6H_5$

Phenyl-[3.4-dimethoxy-2-carboxy-benzyl]-diketon bezw. Phenyl-[β-oxy-3.4-dimethoxy-2-carboxy-styryl]-keton $C_{18}H_{16}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CO_2H)\cdot CH:C(OH)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Man kocht Opiansäure-phenacylester (S. 485) mit Natrium und Äther und versetzt das Reaktionsgemisch nacheinander mit Alkohol, Wasser und sehr verd. Salzsäure (BAIN, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **105**, 2402). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: ca. 130°. Mit roter Farbe löslich in Sodalösung. — Gibt beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure 7.8-Dimethoxy-3-benzoyl-isocumarin.

3. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{17}H_{14}O_6$.

1. ***3-Methyl-5-[4-oxy-5-methyl-3-carboxy-benzal]-cyclohexadien-(3.6)-on-(2)-carbonsäure-(1)***, „Dimethylformaurindicarbonsäure" $C_{17}H_{14}O_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 4.4′-Dioxy-5.5′-dimethyl-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3′) (BAYER & Co., D. R. P. 231992; *C.* **1911** I, 854; *Frdl.* **10**, 228). — Gibt beim Erhitzen mit Diäthylanilin und Eisessig auf 100° die Leukoverbindung eines chromierbaren violetten Farbstoffs.

$OC<\frac{C(CH_3)=CH}{C(CO_2H):CH}>C:CH\cdot C_6H_2(CH_3)(CO_2H)\cdot OH$

2. ***Trioxy-dimethyl-anthranol-carbonsäure, Coccinin*** $C_{17}H_{14}O_6$, s. untenstehende Formeln. Zur Konstitution vgl. DIMROTH, *A.* **399**, 6. — *B.* Aus Carminsäure (Syst. No. 4866) oder Carmin durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser bei 170° bis 200° (HLASIWETZ, GRABOWSKI, *A.* **141**, 340; DIMROTH, *A.* **399**, 25). — Gelbe Blättchen

$HO\cdot C_{14}H_4(CO_2H)(CH_3)(OH)\,\{CH_3, (OH)_2, H\}$ oder $HO\cdot C_{14}H_4(CO_2H)(OH)(CH_3)\,\{CH_3, (OH)_2, H\}$

(aus verd. Alkohol oder wäßr. Aceton). Leicht löslich in Alkohol, viel schwerer in Äther, unlöslich in Wasser; sehr leicht löslich in verd. Alkalien mit gelber Farbe (HL., GR.). — Beim Durchleiten von Luft oder Sauerstoff durch die Lösung in verd. Natronlauge entsteht Coccinon (S. 518) (D.); hierbei färbt sich die Lösung erst grün, dann violett (HL., GR.; D.). Auch die Lösung in verd. Ammoniak färbt sich bei Luftzutritt violett (HL., GR.). Über Verhalten

bei der Zinkstaub-Destillation vgl. FÜRTH, *B.* **16**, 2169; D., *A.* **399**, 10, 34. Verhalten gegen Natriumamalgam und Alkohol: HL., GR. — Gibt mit Eisenchlorid in verd. Alkohol eine rote Färbung (HL., GR.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird beim Erwärmen oder auf Zusatz von etwas Braunstein indigoblau (HL., GR.). — $NH_4C_{17}H_{13}O_6$. Leicht löslich in Wasser (HL., GR.).

Tetraacetylcoccinin $C_{25}H_{22}O_{10} = C_{17}H_{10}O_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$. *B.* Aus Coccinin beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (DIMROTH, *A.* **399**, 26; vgl. FÜRTH, *B.* **16**, 2170). — Gelbliche Krystalle (aus Eisessig). F: 242—244° (D.).

4. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{16}O_6$.

1. ***δ-Oxo-δ-phenyl-β-[4-oxy-phenyl]-butan-α.α-dicarbonsäure, β-[4-Oxy-phenyl]-β-phenacyl-isobernsteinsäure, [α-(4-Oxy-phenyl)-β-benzoyl-äthyl]-malonsäure*** $C_{18}H_{16}O_6 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)\cdot CH(CO_2H)_2$.

[α-(4-Methoxy-phenyl)-β-benzoyl-äthyl]-malonsäuredimethylester $C_{21}H_{22}O_6 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Man kocht Anisalacetophenon mit Malonsäuredimethylester und Natriummethylat in Methanol (KOHLER, CONANT, *Am. Soc.* **39**, 1702). — Krystalle (aus Benzol). F: 80°. Sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in heißem Benzol. — Verhalten gegen Brom in Chloroform und in Schwefelkohlenstoff: K., C. — $C_{21}H_{22}O_6 + CH_4O$. Nadeln (aus Methanol). F: 58°. — $C_{21}H_{22}O_6 + C_2H_6O$. Nadeln (aus Alkohol). F: 66°.

[α-(3-Brom-4-methoxy-phenyl)-β-benzoyl-äthyl]-malonsäuremonomethylester $C_{20}H_{19}O_6Br = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_3Br\cdot O\cdot CH_3)\cdot CH(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei Einw. von alkoh. Kalilauge auf den Dimethylester (s. u.) bei Zimmertemperatur (KOHLER, CONANT, *Am. Soc.* **39**, 1704). — $KC_{20}H_{18}O_6Br$. Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 185°.

[α-(3-Brom-4-methoxy-phenyl)-β-benzoyl-äthyl]-malonsäuredimethylester $C_{21}H_{21}O_6Br = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_3Br\cdot O\cdot CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Man kocht ω-[3-Brom-4-methoxy-benzal]-acetophenon mit Malonsäuredimethylester und Natriummethylat in Methanol + Benzol (KOHLER, CONANT, *Am. Soc.* **39**, 1703). Aus der höherschmelzenden Form des 2-[3-Brom-4-methoxy-phenyl]-3-benzoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylesters durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure (K., C., *Am. Soc.* **39**, 1705). — Nadeln (aus Aceton + Alkohol). F: 125°. Sehr wenig löslich in Alkohol. — Gibt bei der Einw. von 1 Mol Brom in warmem Chloroform ein Produkt, das beim Behandeln mit Magnesiummethylat oder besser beim Kochen mit Kaliumacetat und Methanol die höherschmelzende Form des 2-[3-Brom-4-methoxy-phenyl]-3-benzoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylesters liefert.

2. ***δ-Oxo-β-phenyl-δ-[4-oxy-phenyl]-butan-α.α-dicarbonsäure, β-Phenyl-β-[4-oxy-phenacyl]-isobernsteinsäure, [α-Phenyl-β-(4-oxy-benzoyl)-äthyl]-malonsäure*** $C_{18}H_{16}O_6 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2H)_2$.

β-Phenyl-β-[4-methoxy-phenacyl]-isobernsteinsäure, [α-Phenyl-β-anisoyl-äthyl]-malonsäure $C_{19}H_{18}O_6 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2H)_2$ *(S. 1033)*. *B.* Man verseift den Diäthylester (s. u.) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (HAHN, ALLBEE, *Am.* **49**, 173). — Krystalle (aus Äther oder Essigester). F: 165° (Zers.). Wasserhaltige Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — Zersetzt sich langsam beim Umkrystallisieren aus Wasser. Beim Erhitzen auf 165—170° entsteht β-Phenyl-γ-anisoyl-buttersäure. — $K_2C_{19}H_{16}O_6 + H_2O$. Nadeln oder Platten (aus Alkohol).

Dimethylester $C_{21}H_{22}O_6 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei 3-wöchigem Kochen von 1 Mol 4-Methoxy-ω-benzal-acetophenon mit 1 Mol Malonsäuredimethylester in Methanol bei Gegenwart von Piperidin (HAHN, ALLBEE, *Am.* **49**, 172). Durch Reduktion von 2-Phenyl-3-anisoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylester mit Zinkstaub und starker Essigsäure (H., *Am. Soc.* **38**, 1522). — Nadeln oder Platten (aus Methanol). F: 104° (H., A.). Absorptionsspektrum in Alkohol: CARR, BURT, *Am. Soc.* **40**, 1593. — Bei Einw. von 1 Mol Brom in Chloroform und nachfolgendem Behandeln des Reaktionsproduktes mit alkoh. Kalilauge, Natriummethylat-Lösung oder Magnesiummethylat-Lösung entsteht 2-Phenyl-3-anisoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylester (H., *Am. Soc.* **38**, 1521).

Diäthylester $C_{23}H_{26}O_6 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei 6-wöchigem Kochen von 1 Mol 4-Methoxy-ω-benzal-acetophenon mit 1 Mol Malonsäurediäthylester in Alkohol bei Gegenwart von Piperidin (HAHN, ALLBEE, *Am.* **49**, 172). — Nadeln oder Platten (aus Alkohol). F: 78°. Leicht löslich in Äther. — Bei Einw. von 1 Mol Brom in warmem Chloroform entsteht ein Monobrom-Derivat (S. 509) (H., A., *Am.* **49**, 178).

Monobrom-Derivat, [β-Brom-α-phenyl-β-anisoyl-äthyl]-malonsäurediäthylester oder [α-Phenyl-β-anisoyl-äthyl]-brommalonsäurediäthylester $C_{23}H_{25}O_6Br = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ oder $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CBr(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei Einw. von 1 Mol Brom auf [α-Phenyl-β-anisoyl-äthyl]-malonsäurediäthylester in warmem Chloroform (HAHN, ALLBEE, *Am.* **49**, 178). — Prismen (aus Alkohol). F: 97°; leicht löslich in Äther (H., A.). — Beim Behandeln mit 2 Mol wäßrig-alkoholischer Kalilauge entsteht 2-Phenyl-3-anisoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-monoäthylester (H., *Am. Soc.* **38**, 1525).

3. ***γ-Oxy-γ-phenyl-β-benzoyl-propan-α.α-dicarbonsäure, [β-Oxy-β-phenyl-α-benzoyl-äthyl]-malonsäure*** $C_{18}H_{16}O_6 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Entsteht aus beiden Formen des [β-Phenyl-α-benzoyl-vinyl]-malonsäuredimethylesters beim Kochen mit 20%iger Natronlauge (KOHLER, CONANT, *Am. Soc.* **39**, 1416). — Ätherhaltige Nadeln (aus Äther); der Äther entweicht bei Zimmertemperatur. F: 125° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen auf dem Wasserbad oder beim Kochen mit Wasser β-Benzal-β-benzoyl-propionsäure. Gibt bei Einw. von Alkalien β-Benzoyl-propionsäure und Benzaldehyd. Beim Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure entsteht [β-Phenyl-α-benzoyl-vinyl]-malonsäuredimethylester vom Schmelzpunkt 147°.

4. ***γ-Oxy-α-oxo-β.δ-diphenyl-butan-α.γ-dicarbonsäure, α-Oxy-α'-oxo-β-phenyl-α-benzyl-glutarsäure*** $C_{18}H_{16}O_6 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)(OH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in geringer Menge aus Phenylbrenztraubensäure bei Einw. von verd. Natronlauge, in größerer Menge aus Phenylbrenztraubensäuremethylester oder -äthylester beim Kochen mit Natronlauge, bei Einw. von Ammoniak oder von Kaliumbicarbonat-Lösung (HEMMERLÉ, *C. r.* **162**, 758; *A. ch.* [9] **7**, 248, 249). Aus 4.5-Dioxo-3-phenyl-2-benzyl-tetrahydrofuran-carbonsäure-(2)-methylester oder -äthylester beim Verseifen mit warmer verd. Natronlauge (H., *C. r.* **162**, 759; *A. ch.* [9] **7**, 254). — Nadeln. F: 194° (Zers.). Löslich in Alkohol, Äther und Aceton, unlöslich in Chloroform, Petroläther, Benzol und Wasser. — Beim Kochen mit Wasser oder Natriumacetat-Lösung entsteht 4.5-Dioxo-3-phenyl-2-benzyltetrahydrofuran.

Dimethylester $C_{20}H_{20}O_6 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot CH_3)(OH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt das Kaliumsalz der α-Oxy-α'-oxo-β-phenyl-α-benzyl-glutarsäure mit Methyljodid in Methanol im Einschlußrohr auf 100° (HEMMERLÉ, *A. ch.* [9] **7**, 252). — Krystalle. F: 101°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Diäthylester $C_{22}H_{24}O_6 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)(OH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Dimethylester. — Krystalle. F: 102° (HEMMERLÉ, *A. ch.* [9] **7**, 252). Leicht löslich in Alkohol und Äther.

5. **γ-Oxy-α-oxo-ε-phenyl-β-benzyl-pentan-α.γ-dicarbonsäure, α-Oxy-α'-oxo-β-benzyl-α-[β-phenäthyl]-glutarsäure** $C_{20}H_{20}O_6 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)(OH)\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Bei längerer Einw. von verd. Natronlauge auf Benzylbrenztraubensäure bei Zimmertemperatur (BOUGAULT, *C. r.* **155**, 478; *C.* **1912** II, 1969). — F: 168—169° (Zers.). Löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer löslich in Chloroform und Benzol. — Liefert beim Kochen mit Säuren, selbst mit Natriumacetat + Essigsäure 4.5-Dioxo-3-benzyl-2-β-phenäthyl-tetrahydrofuran. Gibt beim Erwärmen mit verd. Natronlauge hauptsächlich Benzylbrenztraubensäure.

i) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_6$.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{15}H_8O_6$.

1. ***1.4-Dioxy-anthrachinon-carbonsäure-(2), Chinizarin-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_8O_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 1-Chlor-4-oxy-2-methyl-anthrachinon (ULLMANN, W. SCHMIDT, *B.* **52**, 2111) oder 1.4-Dioxy-2-methyl-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 273341; *C.* **1914** I, 1719; *Frdl.* **12**, 436) mit Natriumnitrit, konz. Schwefelsäure und Borsäure auf 150°. — Gelbbraune Nadeln (aus Nitrobenzol), F: 244—246° (B. & Co.); karmoisinrote Nadeln, F: 249° bis 250° (korr.) (U., SCH.). Löslich in Aceton, Toluol und warmem Eisessig, schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol mit orangeroter Farbe (U., SCH.; vgl. a. B. & Co.). Löslich in Sodalösung und in Natronlauge mit blauer bis violetter Farbe (U., SCH.; B. & Co.). —

OH
CO
$\cdot CO_2H$
CO
OH

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht 1.4-Dioxy-anthrachinon (B. & Co.). Beim Behandeln mit Braunstein und konz. Schwefelsäure entsteht ein Produkt, das beim Trocknen, rascher bei Einw. von verd. $NaHSO_3$-Lösung in 1.3.4-Trioxy-anthrachinon-carbonsäure-(2) übergeht (B. & Co., D. R. P. 272301; *C.* **1914** I, 1474; *Frdl.* **11**, 592). — Färberische Eigenschaften: B. & Co., D. R. P. 273341. — Mit blauroter Farbe löslich in konz. Schwefelsäure (U., SCH.; B. & Co., D. R. P. 273341); bei Zusatz von Borsäure erhält man eine rötlich fluorescierende Lösung (B. & Co.).

1.4-Bis-p-tolylmercapto-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{29}H_{20}O_4S_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H(S\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Man kocht 1.4-Dichlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit Thio-p-kresol und Kalilauge (BASF, D. R. P. 248996; *C.* **1912** II, 399; *Frdl.* **11**, 675). — Rotes Pulver. Mit braunroter Farbe löslich in Alkalien. — Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure entsteht 2-p-Tolylmercapto-7-methyl-3.4-phthalylthioxanthon (Syst. No. 2563). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schmutzig grün.

2. ***3.4-Dioxy-anthrachinon-carbonsäure-(2), Alizarin-carbonsäure-(3)*** $C_{15}H_8O_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3-Halogen-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit Kaliumhydroxyd auf 140—170° (BAYER & Co., D. R. P. 260765; *C.* **1913** II, 108; *Frdl.* **11**, 591). — Liefert beim Behandeln mit Braunstein und konz. Schwefelsäure bei 15—20° 1.3.4-Trioxy-anthrachinon-carbonsäure-(2).

3. ***4.5-Dioxy-anthrachinon-carbonsäure-(2), Chrysazin-carbonsäure-(3), Rhein*** $C_{15}H_8O_6$, s. nebenstehende Formel (*S. 1033*). *V.* In den Blättern von Cassia angustifolia Vahl (Senna-Blättern) (TUTIN, *Soc.* **103**, 2008). — *B.* Man erwärmt Chrysophansäurediacetat (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 726) mit Eisessig, Acetanhydrid und Chromsäure auf dem Wasserbad und kocht das entstandene Rheindiacetat mit Kalilauge (O. FISCHER, FALCO, GROSS, *J. pr.* [2] **83**, 213; FI., GR., *J. pr.* [2] **84**, 372; HESSE, *A.* **388**, 77). Entsteht auf die gleiche Weise aus Triacetyl-chrysophanhydranthron (Ergw. Bd. VI, S. 563) (H.) und aus Chrysophansäuredibenzoat (Ergw. Bd. IX, S. 85) (FI., GR.). — Wird zweckmäßig aus Methylal umkrystallisiert (OESTERLE, HAUGSETH, *Ar.* **253**, 331). F: 321° (FI., GR., *J. pr.* [2] **84**, 374). Orangefarbene Nadeln mit 1 C_5H_5N (aus Pyridin), die bei 130° zerfallen (T., CLEWER, *Soc.* **99**, 951). Läßt sich ohne Zersetzung sublimieren (FI., FA., GR.). — Reines Rhein reagiert nur sehr schwer mit Thionylchlorid; beim Kochen mit Thionylchlorid in Gegenwart einer geringen Menge Pyridin entsteht Rheinchlorid (S. 511) (OE., H.; OE., *C.* **1912** I, 142).

Diacetylrhein, Rheindiacetat $C_{19}H_{12}O_8 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_{14}H_5O_2\cdot CO_2H$ (*S. 1034*). *B.* s. o. bei Rhein. Entsteht beim Erhitzen von Rhein mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von [d-Campher]-β-sulfonsäure oder Pyridin (TUTIN, CLEWER, *Soc.* **99**, 951). — F: 246° (Zers.) (O. FISCHER, FALCO, GROSS, *J. pr.* [2] **83**, 213), 258° (T., CL.; T., *Soc.* **103**, 2009). Krystallisiert aus Acetanhydrid mit Krystallflüssigkeit (T.); diese Krystalle verlieren das Acetanhydrid beim Kochen mit Xylol und sind dann unlöslich in Xylol und anderen Lösungsmitteln (T.; vgl. T., CL.).

4.5-Dibenzoyloxy-anthrachinon-carbonsäure-(2), Dibenzoylrhein, Rheindibenzoat $C_{29}H_{16}O_8 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_{14}H_5O_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Rhein, Benzoylchlorid und Natronlauge (TUTIN, CLEWER, *Soc.* **99**, 952). Aus Chrysophansäuredibenzoat (Ergw. Bd. IX, S. 85) durch Oxydation mit Chromsäure in Essigsäure + Acetanhydrid bei 50—60° (O. FISCHER, GROSS, *J. pr.* [2] **84**, 373). — Gelbe oder gelblichbraune Prismen (aus Eisessig). F: 253—255° (F., GR.), 262° (T., CL.). Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Wasser (F., GR.). — Wird durch konz. Schwefelsäure rot gefärbt und löst sich darin mit braunroter Farbe (F., GR.).

Rheinpropylester $C_{18}H_{14}O_6 = (HO)_2C_{14}H_5O_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Rheinchlorid und Propylalkohol beim Erwärmen (OESTERLE, HAUGSETH, *Ar.* **253**, 332). — Bräunlichgelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 145°. Löslich in organischen Lösungsmitteln.

Diacetylrheinpropylester $C_{22}H_{18}O_8 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_{14}H_5O_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Rheinpropylester, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (OESTERLE, HAUGSETH, *Ar.* **253**, 332). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 178°. Löslich in organischen Lösungsmitteln.

Rheinisopropylester $C_{18}H_{14}O_6 = (HO)_2C_{14}H_5O_2\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Rheinpropylester. — Gelbbraune Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 181° (OESTERLE, HAUGSETH, *Ar.* **253**, 332). Löslich in organischen Lösungsmitteln.

Diacetylrheinisopropylester $C_{22}H_{18}O_8 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_{14}H_5O_2\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Diacetylrheinpropylester. — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 190° (OESTERLE,

HAUGSETH, *Ar.* **253**, 333). — Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Petroläther.

Rheinisobutylester $C_{19}H_{16}O_6 = (HO)_2C_{14}H_5O_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Rheinpropylester. — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 153° (OESTERLE, HAUGSETH, *Ar.* **253**, 333). Löslich in Äther, Chloroform und Eisessig.

Diacetylrheinisobutylester $C_{23}H_{20}O_8 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_{14}H_5O_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Diacetylrheinpropylester. — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 169° (OESTERLE, HAUGSETH, *Ar.* **253**, 333). Löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther.

Rheinphenylester $C_{21}H_{12}O_6 = (HO)_2C_{14}H_5O_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Analog dem Rheinpropylester. — Gelbe Nadeln (aus Petroläther oder Eisessig). F: 215° (OESTERLE, HAUGSETH, *Ar.* **253**, 333). Löslich in Alkohol und Benzol.

Diacetylrheinphenylester $C_{25}H_{16}O_8 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_{14}H_5O_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Analog dem Diacetylrheinpropylester. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 176° (OESTERLE, HAUGSETH, *Ar.* **253**, 334). Löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther.

Diacetylrheinbenzylester $C_{26}H_{18}O_8 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_{14}H_5O_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt Rheinchlorid mit Benzylalkohol und behandelt den rohen Rheinbenzylester mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (OESTERLE, HAUGSETH, *Ar.* **253**, 334). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 203°. Löslich in Chloroform, Äther, Benzol und Eisessig.

Rheinchlorid $C_{15}H_7O_5Cl = (HO)_2C_{14}H_5O_2 \cdot COCl$. *B.* Man kocht Rhein mit Thionylchlorid in Gegenwart von wenig Pyridin (OESTERLE, *C.* **1912** I, 142; OE., HAUGSETH, *Ar.* **253**, 331). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). Löslich in Chloroform, Aceton und Xylol (OE.).

Rheinamid $C_{15}H_9O_5N = (HO)_2C_{14}H_5O_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Rheinchlorid und Ammoniak (OESTERLE, *C.* **1912** I, 142). — Dunkelweinrote Nadeln (aus Pyridin). Sehr wenig löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Liefert beim Behandeln mit Natriumhypochlorit-Lösung eine geringe Menge 1.8-Dioxy-3-amino-anthrachinon (OE., *C.* **1912** I, 142; *Ar.* **250**, **304**).

1.3.6.8 - Tetranitro - 4.5 - dioxy - anthrachinon - carbonsäure - (2), Tetranitrorhein $C_{15}H_4O_{14}N_4 = (HO)_2C_{14}HO_2(NO_2)_4 \cdot CO_2H$. *B.* Man läßt rauchende Salpetersäure (D: 1,5) auf Barbaloin oder Isobarbaloin (Syst. No. 4776) 24 Stdn. unter schwacher Kühlung einwirken, verdünnt das Reaktionsgemisch mit Wasser, erwärmt auf dem Wasserbad und erhitzt schließlich zum Sieden (LÉGER, *A. ch.* [9] **6**, 376). — Prismen oder Tafeln mit $2C_2H_4O_2$ (aus Eisessig). Verwittert an der Luft. — Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Chrysamminsäure (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 723) (L., *A. ch.* [9] **6**, 372).

2. Oxy-phenanthroxyl-malonsäure $C_{17}H_{12}O_6 = \begin{array}{l} C_6H_4 \cdot CH \cdot C(CO_2H)_2 \cdot OH \\ C_6H_4 \cdot CO \end{array}$.

Acetoxy-phenanthroxyl-malonsäurediäthylester $C_{23}H_{22}O_7 = C_{14}H_9O \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei 7-tägigem Erwärmen von Phenanthrenchinon mit Malonsäurediäthylester, Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure auf 50° (RICHARDS, *Soc.* **97**, 1457). — Prismen (aus Äther). F: 109,5°. — Liefert bei weiterem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure auf 50° das Lacton des Acetoxy-[10-oxy-phenanthryl-(9)]-malonsäuremonoäthylesters (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 2624).

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \cdot C \text{---} C(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ C_6H_4 \cdot C \cdot O \cdot CO \end{array}$$

3. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{14}O_6$.

1. ***γ-[4-Oxy-phenyl]-β-benzoyl-β-propylen-α.α-dicarbonsäure, [β-(4-Oxy-phenyl) - α - benzoyl - vinyl] - malonsäure*** $C_{18}H_{14}O_6 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(CO_2H)_2$.

[β-(3-Brom-4-methoxy-phenyl)-α-benzoyl-vinyl]-malonsäure-dimethylester $C_{21}H_{19}O_6Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CH{:}C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$.

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Entsteht neben der höherschmelzenden Form beim Kochen der beiden Formen des 2-[3-Brom-4-methoxy-phenyl]-3-benzoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylesters mit Magnesiummethylat in Chloroform + Methanol (KOHLER, CONANT, *Am. Soc.* **39**, 1706). — Würfelförmige Krystalle. F: 129°. Leicht löslich in heißem Methanol und Aceton. — Bei Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton oder Essigsäure erhält man bei Gegenwart einer geringen Menge Wasser Benzoesäure und 3-Brom-4-methoxy-benzoesäure, bei Abwesenheit von Wasser eine Verbindung vom Schmelzpunkt 245° (Zers.). Reagiert nicht mit Brom. Bei mehrwöchiger Einw. einer Natriummethylat-

Lösung bei Zimmertemperatur entsteht [α(oder β)-Oxy-β-(3-brom-4-methoxy-phenyl)-α-benzoyl-äthyl]-malonsäure. Bei 2—3-stdg. Kochen mit Magnesiummethylat erhält man die höherschmelzende Form (s. u.). — Liefert gelbe Verbindungen mit Natrium und Magnesium.

b) Höherschmelzende Form. *B.* s. o. bei der niedrigerschmelzenden Form. — Nadeln. F: 139° (KOHLER, CONANT, *Am. Soc.* **39**, 1707). Etwas leichter löslich in Alkohol und Aceton als die niedrigerschmelzende Form. — Verhält sich gegen Kaliumpermanganat und gegen Brom wie die niedrigerschmelzende Form. Bei 2-stdg. Erwärmen mit bromwasserstoffhaltigem Eisessig auf 80° erhält man eine Säure und den dazugehörigen Methylester; dieser liefert beim Kochen mit Kaliumacetat und Methanol die höherschmelzende Form des 2-[3-Brom-4-methoxy-phenyl]-3-benzoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylesters (K., C., *Am. Soc.* **39**, 1708). Bei längerer Einw. einer Natriummethylat-Lösung (aus „gewöhnlichem" Methanol) erhält man β-[3-Brom-4-methoxy-benzal]-β-benzoyl-propionsäure. — Liefert gelbe Verbindungen mit Natrium und Magnesium.

2. ***γ-Oxo-γ-[4-oxy-phenyl]-β-benzal-propan-α.α-dicarbonsäure, γ-Phenyl-β-[4-oxy-benzoyl]-β-propylen-α.α-dicarbonsäure, [β-Phenyl-α-(4-oxy-benzoyl)-vinyl]-malonsäure*** $C_{18}H_{14}O_6 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot CH(CO_2H)_2$.

γ-Phenyl-β-anisoyl-β-propylen-α.α-dicarbonsäuredimethylester, [β-Phenyl-α-anisoyl-vinyl]-malonsäuredimethylester $C_{21}H_{20}O_6 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$.

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Entsteht aus 2-Phenyl-3-anisoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylester bei Einw. einer geringen Menge Natriummethylat-Lösung auf die Lösung in Äther unter Kühlung oder besser bei 1-stdg. Erwärmen mit einer Magnesiummethylat-Lösung auf dem Wasserbad (HAHN, *Am. Soc.* **38**, 1526). — Krystalle (aus Äther und Alkohol). F: 82° (H.). Absorptionsspektrum in Alkohol: CARR, BURT, *Am. Soc.* **40**, 1593. Sehr leicht löslich in Äther und heißem Methanol (H.). — Bei Einw. von Sonnenlicht auf die Lösung in Äther in Gegenwart einer geringen Menge Jod oder beim Eindampfen mit einer Natrium- oder Magnesiummethylat-Lösung entsteht die höherschmelzende Form (H.). Reduziert Kaliumpermanganat-Lösung in Aceton (H.). Addiert 1 Mol Brom (H.). Bei Einw. von wäßrig-alkoholischer Kalilauge erhält man 2-Phenyl-3-anisoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1), β-Anisoyl-propionsäure und β-Benzal-β-anisoyl-propionsäure (H.). — $KC_{21}H_{19}O_6$. Orangefarbene Nadeln (H.). Mit roter Farbe löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser. Die alkoh. Lösung ist unbeständig.

b) Höherschmelzende Form. *B.* Entsteht aus der niedrigerschmelzenden Form bei Einw. von Sonnenlicht auf die Lösung in Äther bei Gegenwart einer geringen Menge Jod (HAHN, *Am. Soc.* **38**, 1527). Entsteht aus der niedrigerschmelzenden Form oder aus 2-Phenyl-3-anisoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylester beim Eindampfen mit Natriummethylat-Lösung oder besser mit Magnesiummethylat-Lösung (H.). — Prismen (aus Chloroform + Äther). F: 112° (H.). — Absorptionsspektrum in Alkohol: CARR, BURT, *Am. Soc.* **40**, 1593. Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Äther (H.). — Reduziert Kaliumpermanganat (H.). Addiert 1 Mol Brom (H.). Verändert sich nicht bei längerem Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung (H.). Verhält sich gegen wäßrig-alkoholische Kalilauge wie die niedrigerschmelzende Form (H.). — $KC_{21}H_{19}O_6$. Gelbe Nadeln (H.). Sehr leicht löslich in Alkohol mit roter Farbe, unlöslich in Äther und Wasser. Die alkoh. Lösung ist sehr unbeständig.

3. ***2-[2-Oxy-phenyl]-3-benzoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)***

$$C_{18}H_{14}O_6 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot HC \\ | \\ HO \cdot C_6H_4 \cdot HC \end{matrix} \!\!> C(CO_2H)_2.$$

Methylester-äthylester $C_{21}H_{20}O_6 = (HO \cdot C_6H_4)(C_6H_5 \cdot CO)C_3H_2(CO_2 \cdot CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)$. *B.* Aus je 1 Mol Cumarin-carbonsäure-(3)-methylester, ω-Brom-acetophenon und Natriumäthylat-Lösung unter starker Kühlung (WIDMAN, *B.* **51**, 539). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Methanol und etwas Wasser). F: 96°.

2-[2-Oxy-phenyl]-3-[3-nitro-benzoyl]-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester $C_{22}H_{21}O_8N = (HO \cdot C_6H_4)(O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO)C_3H_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus je 1 Mol Cumarin-carbonsäure-(3)-äthylester, ω-Brom-3-nitro-acetophenon und Natriumäthylat-Lösung unter Kühlung (WIDMAN, *B.* **51**, 911). — Krystalle (aus Alkohol). F: 132—133°.

4. ***2-[4-Oxy-phenyl]-3-benzoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)***

$$C_{18}H_{14}O_6 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot HC \\ | \\ HO \cdot C_6H_4 \cdot HC \end{matrix} \!\!> C(CO_2H)_2.$$

2-[3-Brom-4-methoxy-phenyl]-3-benzoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1) $C_{19}H_{15}O_6Br = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br)(C_6H_5 \cdot CO)C_3H_2(CO_2H)_2$. *B.* Aus dem Monomethylester

(s. u.) durch Verseifung mit starker Kalilauge (KOHLER, CONANT, *Am. Soc.* **39**, 1706). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 210—220° (Zers.). — Beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Chloroform entsteht 5-Oxo-2-phenyl-4-[3-brom-4-methoxy-benzal]-4.5-dihydrofuran (Syst. No. 2516).

Monomethylester $C_{20}H_{17}O_6Br = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br)(C_6H_5 \cdot CO)C_3H_2(CO_2H)(CO_2 \cdot CH_3)$. *B.* Bei kurzer Einw. von ca. 1 Mol Natriummethylat-Lösung auf die beiden Formen des Dimethylesters (s. u.) in Chloroform (KOHLER, CONANT, *Am. Soc.* **39**, 1705). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 178° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform und Benzol, löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Äther, unlöslich in Wasser.

Dimethylester $C_{21}H_{19}O_6Br = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br)(C_6H_5 \cdot CO)C_3H_2(CO_2 \cdot CH_3)_2$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Durch Umsetzung von [α-(3-Brom-4-methoxy-phenyl)-β-benzoyl-äthyl]-malonsäuredimethylester mit 1 Mol Brom in warmem Chloroform und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Magnesiummethylat oder besser mit Kaliumacetat in siedendem Methanol (KOHLER, CONANT, *Am. Soc.* **39**, 1704). Man erwärmt die höherschmelzende Form des [β-(3-Brom-4-methoxy-phenyl)-α-benzoyl-vinyl]-malonsäuredimethylesters mit bromwasserstoffhaltigem Eisessig auf 80° und kocht den hierbei entstandenen Methylester mit Kaliumacetat und Methanol (K., C., *Am. Soc.* **39**, 1708). — Nadeln (aus Eisessig). F: 153°. Löslich in Chloroform, heißem Benzol und heißem Eisessig, schwer löslich in siedendem Alkohol und Aceton. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig [α-(3-Brom-4-methoxy-phenyl)-β-benzoyl-äthyl]-malonsäuredimethylester. Gibt bei Einw. von konz. Salpetersäure 2-[5-Brom-3-nitro-4-methoxy-phenyl]-3-benzoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylester und ein sehr wenig lösliches gelbes Produkt vom Schmelzpunkt 223° (K., C., *Am. Soc.* **39**, 1714). Verhalten gegen Bromwasserstoff in Eisessig: K., C., *Am. Soc.* **39**, 1709. Bei kurzer Einw. von ca. 1 Mol Natriummethylat-Lösung auf die Lösung in Chloroform erhält man den Monomethylester (s. o.). Bei kurzer Einw. von Magnesiummethylat oder Calciummethylat in Chloroform oder Methanol bei Zimmertemperatur oder Siedetemperatur erhält man die niedrigerschmelzende Form des 2-[3-Brom-4-methoxy-phenyl]-3-benzoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylesters in geringer Menge neben den beiden Formen des [β-(3-Brom-4-methoxy-phenyl)-α-benzoyl-vinyl]-malonsäuredimethylesters; bei längerem Kochen mit Magnesiummethylat entsteht die höherschmelzende Form des letztgenannten Esters als Hauptprodukt. Gibt mit Äthylmagnesiumbromid 2-[3-Brom-4-methoxy-phenyl]-3-[α-oxy-α-äthyl-benzyl]-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylester, mit Phenylmagnesiumbromid je nach den Bedingungen 2-[3-Brom-4-methoxy-phenyl]-1.3-dibenzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-methylester oder [β-Phenyl-β-(3-brom-4-methoxy-phenyl)-α-benzoyl-äthyl]-malonsäuredimethylester.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. o. bei der höherschmelzenden Form. — Nadeln. F: 129° (KOHLER, CONANT, *Am. Soc.* **39**, 1706). — Verhält sich bei chemischen Umsetzungen wie die höherschmelzende Form.

2-[5-Brom-3-nitro-4-methoxy-phenyl]-3-benzoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-monomethylester $C_{20}H_{16}O_8NBr = [CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2Br(NO_2)](C_6H_5 \cdot CO)C_3H_2(CO_2H)(CO_2 \cdot CH_3)$. *B.* Aus dem Dimethylester (s. u.) durch Verseifung mit Natriummethylat (KOHLER, CONANT, *Am. Soc.* **39**, 1715).

2-[5-Brom-3-nitro-4-methoxy-phenyl]-3-benzoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylester $C_{21}H_{18}O_8NBr = [CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2Br(NO_2)](C_6H_5 \cdot CO)C_3H_2(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei längerer Einw. von konz. Salpetersäure auf die höherschmelzende Form des 2-[3-Brom-4-methoxy-phenyl]-3-benzoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylesters (KOHLER, CONANT, *Am. Soc.* **39**, 1714). — Krystalle (aus Methanol). F: 113°.

5. ***2-Phenyl-3-[4-oxy-benzoyl]-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)***

$$C_{18}H_{14}O_6 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot HC \\ HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot HC \end{matrix}\!\!>\!C(CO_2H)_2.$$

2-Phenyl-3-anisoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1) $C_{19}H_{16}O_6 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO)(C_6H_5)C_3H_2(CO_2H)_2$. *B.* Aus dem Dimethylester oder dem Monoäthylester (S. 514) durch Verseifung mit konz. Kalilauge (HAHN, *Am. Soc.* **38**, 1524, 1525). Entsteht neben anderen Verbindungen bei Einw. von wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf die beiden Formen des [β-Phenyl-α-anisoyl-vinyl]-malonsäuredimethylesters (H., *Am. Soc.* **38**, 1524, 1528). — Krystalle (aus Essigester + Ligroin). F: 192°. Löslich in 4 Tln. Aceton, in 4 Tln. Eisessig und in 14 Tln. Essigester; schwer löslich in Äther und Wasser, fast unlöslich in Chloroform und Ligroin. — Beim Erhitzen auf 210—230° erhält man die beiden Formen des 5-Oxo-2-[4-methoxy-phenyl]-4-benzal-4.5-dihydro-furans (Syst. No. 2516), ferner β-Benzal-β-anisoyl-propionsäure und 2-Phenyl-3-anisoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) (H., *Am. Soc.* **38**, 1528 ff.). Reagiert mit 1 Mol Brom in Chloroform unter Entwicklung von Bromwasserstoff (H., *Am. Soc.* **38**, 1524). — $K_2C_{19}H_{14}O_6$. Platten. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Aceton.

Monomethylester $C_{20}H_{18}O_6 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO)(C_6H_5)C_3H_3(CO_2H)(CO_2 \cdot CH_3)$. *B.* Durch Verseifung des Dimethylesters (s. u.) mit 1 Mol wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge (HAHN, *Am. Soc.* **38**, 1522). — Prismen (aus Chloroform + Ligroin). F: 162°. Leicht löslich in Chloroform, Essigester und Aceton, löslich in Äther, unlöslich in Ligroin. — Beim Erhitzen auf 200° erhält man 2-Phenyl-3-anisoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-methylester und ein Produkt, das bei Einw. von methylalkoholischer Kalilauge β-Anisoyl-propionsäure liefert. — $KC_{20}H_{17}O_6$. Platten (aus Alkohol + Äther). F: 152°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther.

Dimethylester $C_{21}H_{20}O_6 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO)(C_6H_5)C_3H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Man setzt [α-Phenyl-β-anisoyl-äthyl]-malonsäuredimethylester in Chloroform mit 1 Mol Brom um und behandelt das Reaktionsprodukt mit alkoh. Kalilauge, Natriummethylat-Lösung oder am besten mit Magnesiummethylat-Lösung (HAHN, *Am. Soc.* **38**, 1521). — Krystalle (aus Äther). F: 86° (H.). Absorptionsspektrum in Alkohol: CARR, BURT, *Am. Soc.* **40**, 1593. Sehr leicht löslich in Äther, Aceton und heißem Alkohol, schwer in Ligroin (H.). — Liefert bei Reduktion mit Zinkstaub und starker Essigsäure [α-Phenyl-β-anisoyl-äthyl]-malonsäuredimethylester (H.). Reagiert mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff unter Entwicklung von Bromwasserstoff (H.). Bei Einw. einer geringen Menge Natriummethylat-Lösung auf die Lösung in Äther unter Kühlung oder bei 1-stündigem Erwärmen mit Magnesiummethylat-Lösung auf dem Wasserbad entsteht die niedrigerschmelzende Form des [β-Phenyl-α-anisoyl-vinyl]-malonsäuredimethylesters (H., *Am. Soc.* **38**, 1526); bei wiederholtem Eindampfen mit Natriummethylat-Lösung oder besser mit Magnesiummethylat-Lösung entsteht die höherschmelzende Form dieses Esters (H., *Am. Soc.* **38**, 1527).

Monoäthylester $C_{21}H_{20}O_6 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO)(C_6H_5)C_3H_3(CO_2H)(CO_2 \cdot C_2H_5)$. *B.* Durch Behandlung von [β-Brom-α-phenyl-β-anisoyl-äthyl]-malonsäurediäthylester bezw. [α-Phenyl-β-anisoyl-äthyl]-brommalonsäurediäthylester (S. 509) mit 2 Mol wäßrig-alkoholischer Kalilauge (HAHN, *Am. Soc.* **38**, 1525). — Prismen (aus Äther + Ligroin). Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Äther, unlöslich in Ligroin. — $KC_{21}H_{19}O_6$. Prismen. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser.

4. 2-[2-Oxy-phenyl]-1-acetyl-3-[4-oxy-benzoyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1) $C_{19}H_{16}O_6 = \begin{matrix} HO \cdot C_6H_4 \cdot HC \\ HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot HC \end{matrix}\!\!>\!C(CO \cdot CH_3)(CO_2H)$.

2-[2-Oxy-phenyl]-1-acetyl-3-anisoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{22}H_{22}O_6 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO)(HO \cdot C_6H_4)C_3H_2(CO \cdot CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)$. *B.* Aus 3-Acetyl-cumarin, ω-Chlor-4-methoxy-acetophenon und Natriumäthylat-Lösung (WIDMAN, *B.* **51**, 908). — Prismen mit 1 C_6H_6 (aus Benzol + Petroläther). Wird bei 75° benzolfrei und schmilzt dann bei 119—120°.

5. 2.4-Diphenyl-cyclohexanol-(4)-on-(6)-dicarbonsäure-(1.3) $C_{20}H_{18}O_6 = OC\!<\!\begin{matrix} CH(CO_2H) \cdot CH(C_6H_5) \\ CH_2 \text{——} C(C_6H_5)(OH) \end{matrix}\!>\!CH \cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{24}H_{26}O_6 = (HO)(C_6H_5)_2C_6H_5O(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. DIECKMANN, v. FISCHER, *B.* **44**, 966. — *B.* Aus Benzal-benzoyl-essigsäureäthylester und Acetessigester in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat, Piperidin oder Diäthylamin (D., *B.* **44**, 981; vgl. HINNIGER, Dissertation [Leipzig 1901], S. 32). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 162—163°; leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin (H.). — Gibt beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung 2.6-Diphenyl-cyclohexen-(2)-on-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester (D.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (H.).

k) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_6$.

1.2-[3 (oder 3')-Methyl-4' (oder 4)-isopropyl-diphenylen-(2.2')]-cyclopenten-(2)-ol-(1)-on-(4)-dicarbonsäure-(3.5), „Anhydroacetonretenchinon-dicarbonsäure"

$C_{22}H_{20}O_6$ = [Strukturformel: Diphenylenring mit $CH(CH_3)_2$ oben und $\cdot CH_3$ unten; $C\!:\!C(CO_2H) \cdot CO$ / $C(OH)$——$CH \cdot CO_2H$] oder [Strukturformel: Diphenylenring mit $\cdot CH_3$ oben und $CH(CH_3)_2$ unten; $C\!:\!C(CO_2H) \cdot CO$ / $C(OH)$——$CH \cdot CO_2H$]

„Anhydroacetonretenchinon - dicarbonsäurediäthylester“ $C_{27}H_{28}O_6$ = $C_{16}H_{16}\langle\begin{matrix}C:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO \\ C(OH)\text{———}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}$. *B.* Bei längerem Aufbewahren von Retenchinon und Aceton-$\alpha.\alpha'$-dicarbonsäurediäthylester mit alkoh. Kalilauge (HEIDUSCHKA, KHUDADAD, *Ar.* **251**, 435). — Gelbe Nädelchen oder Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 185—187° (Zers.). Löslich in Benzol, Chloroform, Alkohol und Äther, sehr wenig löslich in Ligroin, fast unlöslich in Wasser und Petroläther. — Entfärbt alkal. Permanganat-Lösung.

l) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_6$.

γ-Phenyl-γ-[4-oxy-phenyl]-β-benzoyl-propan-$\alpha.\alpha$-dicarbonsäure, [β-Phenyl-β-(4-oxy-phenyl)-α-benzoyl-äthyl]-malonsäure $C_{24}H_{20}O_6$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(CO_2H)_2$.

[β-Phenyl-β-(3-brom-4-methoxy-phenyl)-α-benzoyl-äthyl]-malonsäure $C_{25}H_{21}O_6Br = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Aus dem Dimethylester (s. u.) durch Verseifen mit alkoh. Kalilauge (KOHLER, CONANT, *Am. Soc.* **39**, 1713). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Äther). Gibt das Krystallwasser bei 80° ab.

[β-Phenyl-β-(3-brom-4-methoxy-phenyl)-α-benzoyl-äthyl]-malonsäuredimethylester $C_{27}H_{25}O_6Br = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2-[3-Brom-4-methoxy-phenyl]-3-benzoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylester durch Einw. von überschüssigem Phenylmagnesiumbromid (KOHLER, CONANT, *Am. Soc.* **39**, 1713). — Krystalle (aus Äther). F: 176°. Sehr wenig löslich in Methanol.

4. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_7$.

2.3.4.6-Tetraoxy-α-oxo-phenylessigsäure, 2.3.4.6-Tetraoxy-benzoylameisensäure, 2.3.4.6-Tetraoxy-phenylglyoxylsäure $C_8H_6O_7 = (HO)_4C_6H\cdot CO\cdot CO_2H$.

2-Oxy-3.4.6-triäthoxy-phenylglyoxylsäure, Gossypetonsäure $C_{14}H_{18}O_7 = (C_2H_5\cdot O)_3C_6H(OH)\cdot CO\cdot CO_2H$ [1]. *B.* Aus „Gossypitol-tetraäthyläther“ (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 749) durch Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung (PERKIN, *Soc.* **103**, 655). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 154—155° (Zers.).

b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_7$.

1. **4.5-Dioxy-2-carboxy-benzoylameisensäure, 4.5-Dioxy-2-carboxy-phenylglyoxylsäure, 4.5-Dioxy-phthalonsäure** $C_9H_6O_7$, s. nebenstehende Formel.

[Strukturformel: Benzolring mit CO_2H, $\cdot CO\cdot CO_2H$, $HO\cdot$, OH]

4.5-Dimethoxy-phthalonsäure $C_{11}H_{10}O_7 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CO_2H)\cdot CO\cdot CO_2H$ *(S. 1038)*. *B.* Aus 4.5-Dimethoxy-2-methyl-acetophenon durch Oxydation mit 7,5 Tln. Permanganat in sodaalkalischer Lösung (HARDING, WEIZMANN, *Soc.* **97**, 1129). — Das Silbersalz liefert beim Erhitzen Metahemipinsäureanhydrid. Bei der Einw. von Hydroxylamin entsteht das Oxim (s. u.) (H., W.; vgl. PERKIN, *Soc.* **81**, 1024).

Oxim $C_{11}H_{11}O_7N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CO_2H)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4.5-Dimethoxy-phthalonsäure durch Einw. von Hydroxylamin (HARDING, WEIZMANN, *Soc.* **97**, 1130). — Nadeln (aus Wasser). Unlöslich in Äther. — Geht beim Erhitzen auf 134° unter schwacher Explosion in eine gelbe Substanz über, die bei 220° noch nicht schmilzt.

---

[1]) Zur Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] veröffentlichte Arbeit von BAKER, NODZU, ROBINSON, *Soc.* **1929**, 74.

4.5-Dimethoxy-2-methylcarbaminyl-phenylglyoxylsäure $C_{12}H_{13}O_6N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(CO \cdot NH \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Aus der Dimethylsulfat-Verbindung des Papaveraldins (Syst. No. 3241) oder des 6.7-Dimethoxy-isochinolins (Syst. No. 3137) durch Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung (MASON, PERKIN, *Soc.* **105**, 2018, 2023). Aus Kryptopin (Syst. No. 4447) durch Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,2) (PERKIN, *Soc.* **109**, 893). — Tafeln mit 2 H_2O (aus Wasser). F: 107° (Zers.) (M., P.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Benzol, fast unlöslich in Petroläther (M., P.). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat, verd. Salpetersäure, wäßr. Brom-Lösung oder mit Wasserstoffperoxyd in salzsaurer Lösung Metahemipinsäure-methylimid (M., P., *Soc.* **105**, 2021; P.). Gibt bei der Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure oder mit Natriumamalgam in verd. Sodalösung 5.6-Dimethoxy-2-methyl-phthalimidin-carbonsäure-(3) (M., P., *Soc.* **105**, 2019). Durch Kochen mit konz. Salzsäure erhält man 6.7-Dimethoxy-1.3.4-trioxo-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (M., P., *Soc.* **105**, 2020). Wird durch siedende Kalilauge zersetzt (M., P., *Soc.* **105**, 2018).

2. **α.γ-Dioxo-α-[3.4.5-trioxy-phenyl]-butan-β-carbonsäure, Acetyl-[3.4.5-trioxy-benzoyl]-essigsäure, α-[3.4.5-Trioxy-benzoyl]-acetessigsäure, α-Galloyl-acetessigsäure** $C_{11}H_{10}O_7$, s. nebenstehende Formel.

CO·CH(CO·CH$_3$)·CO$_2$H; HO·, ·OH; OH

α-[3.4.5-Trimethoxy-benzoyl]-acetessigsäureäthylester $C_{16}H_{20}O_7 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 1039)*. F: 86° (korr.) (BOGERT, ISHAM, *Am. Soc.* **36**, 518).

c) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_7$.

2.6.7-Trioxy-5.8-dioxo-4-methyl-5.8-dihydro-naphthalin-carbonsäure-(1), 2.6.7-Trioxy-5.8-dioxo-4-methyl-5.8-dihydro-naphthoesäure-(1), 2.3.6-Trioxy-8-methyl-naphthochinon-(1.4)-carbonsäure-(5), Carminazarin $C_{12}H_8O_7$, s. nebenstehende Formel *(S. 1040)*. *B.* Aus 3.7-Dioxy-5-methyl-naphthochinon-(1.4)-dicarbonsäure-(2.8) durch Einw. von Permanganat in schwefelsaurer Lösung (DIMROTH, *A.* **399**, 19).

CO$_2$H; HO·C, CO, ·OH; HO·C, CO; CH$_3$

d) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_7$.

4.2′.3′.5′ (oder 5.2′.4′.5′)-Tetraoxy-α-oxo-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 5 (oder 4)-Oxy-2-[2.3.5 (oder 2.4.5)-trioxy-benzoyl]-benzoesäure, 4.2′.3′.5′ (oder 5.2′.4′.5′)-Tetraoxy-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{10}O_7$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Durch Erhitzen von 4-Oxy-phthalsäure-anhydrid mit Oxyhydrochinontriacetat und Borsäure auf 180° (DIMROTH, FICK, *A.* **411**, 324). — Gelbbraune Nädelchen (aus Essigester). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und etwas Borsäure auf 100° Oxyflavopurpurin (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 755).

HO OH, CO$_2$H; ·CO·, ·OH oder HO·, ·CO·; HO; OH, CO$_2$H; HO, OH

e) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_7$.

1. **Oxy-oxo-carbonsäuren** $C_{18}H_{16}O_7$.

1. *α-Oxy-δ-oxo-δ-phenyl-α-[2-oxy-phenyl]-butan-β.β-dicarbonsäure, [2.α-Dioxy-benzyl]-phenacyl-malonsäure* $C_{18}H_{16}O_7 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Lacton des 2-[2-Oxy-phenyl]-3-benzoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-monomethylesters oder -äthylesters durch Einw. von warmer verdünnter Natron-

lauge (WIDMAN, *B.* **51**, 540). — Prismen oder Tafeln (aus 50%iger Essigsäure oder Wasser). F: ca. 126—128° (Zers.). Sehr leicht löslich in Methanol und Alkohol, leicht in Aceton, warmer Essigsäure und siedendem Wasser, fast unlöslich in Benzol. — Reduziert Permanganat in Aceton.

2. *β(oder γ)-Oxy-γ-[4-oxy-phenyl]-β-benzoyl-propan-α.α-dicarbonsäure, [α(oder β)-Oxy-β-(4-oxy-phenyl)-α-benzoyl-äthyl]-malonsäure* $C_{18}H_{16}O_7$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(CO_2H)_2$ oder $HO\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(CO_2H)_2$.

[α(oder β)-Oxy-β-(3-brom-4-methoxy-phenyl)-α-benzoyl-äthyl]-malonsäure $C_{19}H_{17}O_7Br$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(CO_2H)_2$ oder $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot CH(OH)\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Bei längerer Einw. von Natriummethylat auf die niedrigerschmelzende Form des [β-(3-Brom-4-methoxy-phenyl)-α-benzoyl-vinyl]-malonsäure-dimethylesters in Alkohol bei Zimmertemperatur (KOHLER, CONANT, *Am. Soc.* **39**, 1707). — Krystalle (aus Äther und Ligroin). F: 144°. — Liefert beim Kochen mit Wasser β-[3-Brom-4-methoxy-benzal]-β-benzoyl-propionsäure.

2. **γ.η-Dioxy-ε-oxo-α.ι-diphenyl-nonan-γ.η-dicarbonsäure, α.α'-Dioxy-γ-oxo-α.α'-di-β-phenäthyl-pimelinsäure** $C_{23}H_{26}O_7$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2 Mol Benzylbrenztraubensäure und 1 Mol Aceton in Natronlauge (BOUGAULT, *C. r.* **155**, 479). — F: 178°. Löslich in Alkohol und Aceton, schwer löslich in Äther, unlöslich in Chloroform, Benzol und Wasser. — Gibt beim Kochen mit Salzsäure und Essigsäure eine Verbindung $C_{23}H_{20}O_4$ (F: 124°; leicht löslich in Chloroform, schwer in Äther), die bei der Einw. von verd. Alkalilauge eine Verbindung vom Schmelzpunkt 198° liefert, und eine Verbindung $C_{23}H_{22}O_5$ (F: 146°; schwer löslich in Äther) (B., *C. r.* **155**, 479; *C.* **1912** II, 1969).

f) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_7$.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{15}H_8O_7$.

1. *1.3.4-Trioxy-anthrachinon-carbonsäure-(2), Purpurin-carbonsäure-(3), Pseudopurpurin* $C_{15}H_8O_7$, s. nebenstehende Formel (*S. 1044*). *B.* Aus 3.4-Dioxy-anthrachinon-carbonsäure-(2) oder 1.4-Dioxy-anthrachinon-carbonsäure-(2) durch Oxydation mit Braunstein und konz. Schwefelsäure und nachfolgende Behandlung des Reaktionsproduktes mit verd. $NaHSO_3$-Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 260765, 272301; *C.* **1913** II, 108; **1914** I, 1475; *Frdl.* **11**, 591, 592). — Rote Blättchen (aus Chloroform). F: 222—224° (Zers.). Löslich in heißem Wasser mit orangeroter Farbe. Die Lösungen in verd. Natronlauge und Ammoniak sind gelbstichig rot. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbstichig rot, wird auf Zusatz von Borsäure blaustichig rot und zeigt dann starke rote Fluorescenz.

[Formel: CO, CO, OH, CO_2H, OH, OH]

2. *4.5.7-Trioxy-anthrachinon-carbonsäure-(2), Emodinsäure* $C_{15}H_8O_7$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Triacetat (s. u.) durch Verseifen mit siedender verdünnter Kalilauge (O. FISCHER, GROSS, *J. pr.* [2] **84**, 376). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 360°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol. Löslich in Alkalien mit violettroter, in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe.

[Formel: HO, CO, CO, CO_2H, OH, OH]

Triacetat, Triacetylemodinsäure $C_{21}H_{14}O_{10}$ = $(CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Emodintriacetat (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 744) mit CrO_3 in Eisessig und Acetanhydrid auf dem Wasserbad (O. FISCHER, GROSS, *J. pr.* [2] **84**, 376; HESSE, *A.* **388**, 82). Aus Tetraacetylemodinol (Ergw. Bd. VI, S. 580) durch längere Einw. von CrO_3 in Eisessig + Acetanhydrid bei 60—70° (H.). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig).

2. **2.x.x-Trioxy-4-methyl-anthrachinon-carbonsäure-(1)** $C_{16}H_{10}O_7$ = $(HO)_2C_6H_2(CO)_2C_6H(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Carminsäure (Syst. No. 4866) beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (DIMROTH, *A.* **399**, 32). — Rote Nadeln (aus 80%igem Alkohol). Spaltet von 290° an Kohlendioxyd ab, sublimiert und ist oberhalb 305° flüssig. Löslich in Äther und Essigester, sehr wenig löslich in Chloroform und Benzol, fast unlöslich in heißem

Wasser; die Lösungen fluorescieren gelbgrün. — Liefert beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 230—240° 3.x.x-Trioxy-1-methyl-anthrachinon. — Löslich in Natronlauge mit himbeerroter, in konz. Schwefelsäure mit blauroter Farbe.

3. 2.x.x-Trioxy-4.x-dimethyl-anthrachinon-carbonsäure-(1), Coccinon $C_{17}H_{12}O_7 = (HO)_2C_6H(CH_3)(CO)_2C_6H(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Durchleiten von Luft oder Sauerstoff durch eine alkal. Lösung von Coccinin (S. 507) (DIMROTH, *A.* **399**, 26). — Dunkelbraune Stäbchen (aus Essigester). Beginnt bei 250° sich zu zersetzen. Löslich in verd. Alkohol und wäßr. Aceton, mäßig löslich in heißem Eisessig, sehr wenig in Benzol und Ligroin. Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure: D. — Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung bei höchstens 20° Cochenillesäure (S. 286). Beim Erhitzen mit Wasser auf 200° oder mit verd. Schwefelsäure auf 170° entsteht Decarboxy-coccinon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 747). Färbt gebeizte Baumwolle. — Löslich in Natriumbicarbonat-Lösung mit roter Farbe. Die violette Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Borsäure blau. — $Ba(C_{17}H_{11}O_7)_2 + 2BaC_{17}H_{10}O_7$. Flimmernde Blättchen. — $Ba_2C_{17}H_8O_7$. Blauviolett. Sehr wenig löslich in Wasser.

Triacetat, Triacetylcoccinon $C_{23}H_{18}O_{10} = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H(CH_3)(CO)_2C_6H(CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Coccinon durch Einw. von Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (DIMROTH, *A.* **399**, 29). — Orangerote Stäbchen (aus Methanol). F: 210°. Leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol.

4. 2-[2-Oxy-phenyl]-3-[4-oxy-benzoyl]-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1) $C_{18}H_{14}O_7 = \begin{matrix} HO\cdot C_6H_4\cdot HC \\ HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot HC \end{matrix} > C(CO_2H)_2$.

2-[2-Oxy-phenyl]-3-anisoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester $C_{22}H_{24}O_7 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_3H_2(C_6H_4\cdot OH)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Cumarin-carbonsäure-(3)-äthylester, ω-Chlor-4-methoxy-acetophenon und Natriumäthylat (WIDMAN, *B.* **51**, 910). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 99—100°.

g) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_7$.

1. 4′.4″-Dioxy-fuchson-dicarbonsäure-(3′.3″), Aurindicarbonsäure $C_{21}H_{14}O_7$, s. nebenstehende Formel.

3.5-Dichlor-4′.4″-dioxy-fuchson-dicarbonsäure-(3′.3″), Dichloraurindicarbonsäure $C_{21}H_{12}O_7Cl_2 = C_6H_2Cl_2O{:}C[C_6H_3(OH)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus 4.4′-Dioxy-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3′) und 2.6-Dichlor-phenol durch Einw. von konz. Schwefelsäure und Nitrosylschwefelsäure bei 20—45° (BAYER & Co., D. R. P. 223337; *C.* **1910** II, 352; *Frdl.* **10**, 227). — Schwer löslich in Wasser. — Löst sich in Wasser mit orangeroter, in Natronlauge mit fuchsinroter Farbe. Ist ein nachchromierbarer Wollfarbstoff.

2. 4′.4″-Dioxy-5′.5″-dimethyl-fuchson-dicarbonsäure-(3′.3″), Dimethylaurindicarbonsäure $C_{23}H_{18}O_7$, s. nebenstehende Formel.

2.5-Dichlor-4′.4″-dioxy-5′.5″-dimethyl-fuchson-dicarbonsäure-(3′.3″), Dichlor-dimethylaurindicarbonsäure $C_{23}H_{16}O_7Cl_2 = C_6H_2Cl_2O{:}C[C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus 4.4′-Dioxy-5.5′-dimethyl-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3′) und 2.5-Dichlor-phenol durch Einw. von konz. Schwefelsäure und Nitrosylschwefelsäure bei 20—45° (BAYER & Co., D. R. P. 223337; *C.* **1910** II, 352; *Frdl.* **10**, 227). — Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Löslich in Wasser mit scharlachroter, in Natronlauge mit rotvioletter Farbe. Ist ein nachchromierbarer Wollfarbstoff.

3.5-Dichlor-4′.4″-dioxy-5′.5″-dimethyl-fuchson-dicarbonsäure-(3′.3″), Dichlor-dimethylaurindicarbonsäure $C_{23}H_{16}O_7Cl_2 = C_6H_2Cl_2O{:}C[C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus 4.4′-Dioxy-5.5′-dimethyl-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3′) und 2.6-Dichlor-phenol durch Einw. von konz. Schwefelsäure und Nitrosylschwefelsäure bei 20—45° (BAYER & Co., D. R. P. 223337; *C.* **1910** II, 352; *Frdl.* **10**, 227). — Rotbraunes Pulver. Schwer löslich in Wasser. — Löslich in Wasser mit scharlachroter, in Natronlauge mit himbeerroter Farbe. Ist ein nachchromierbarer Wollfarbstoff.

3.5-Dibrom-4'.4''-dioxy-5'.5''-dimethyl-fuchson-dicarbonsäure-(3'.3''), Dibromdimethylaurindicarbonsäure $C_{23}H_{16}O_7Br_2 = C_6H_2Br_2O:C[C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus 4.4'-Dioxy-5.5'-dimethyl-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3') und 2.6-Dibrom-phenol durch Einw. von konz. Schwefelsäure und Nitrosylschwefelsäure bei 20—45° (BAYER & Co., D. R. P. 223337; *C.* **1910** II, 352; *Frdl.* **10**, 227). — Schwer löslich in Wasser. — Löst sich in Wasser mit orangeroter, in Natronlauge mit fuchsinroter Farbe. Ist ein nachchromierbarer Wollfarbstoff.

3. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{24}H_{20}O_7$.

1. ***4'.4''-Dioxy-2.5'.5''-trimethyl-fuchson-dicarbonsäure-(3'.3''). Trimethylaurindicarbonsäure*** $C_{24}H_{20}O_7$, s. nebenstehende Formel.

O; HO_2C; CH_3; CO_2H; HO; C; OH; CH_3; CH_3

3.5-Dibrom-4'.4''-dioxy-2.5'.5''-trimethyl-fuchson-dicarbonsäure-(3'.3''), Dibrom-trimethylaurindicarbonsäure $C_{24}H_{18}O_7Br_2 = CH_3\cdot C_6HBr_2O:C[C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus 4.4'-Dioxy-5.5'-dimethyl-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3') und 2.6-Dibrom-3-methyl-phenol durch Einw. von konz. Schwefelsäure und Nitrosylschwefelsäure bei 20—45° (BAYER & Co., D. R. P. 223337; *C.* **1910** II, 352; *Frdl.* **10**, 227). — Schwer löslich in Wasser. — Löst sich in Wasser mit scharlachroter, in Natronlauge mit rotvioletter Farbe. Ist ein nachchromierbarer Wollfarbstoff.

2. ***4'.4''-Dioxy-3.5'.5''-trimethyl-fuchson-dicarbonsäure-(3'.3''), Trimethylaurindicarbonsäure*** $C_{24}H_{20}O_7$, s. nebenstehende Formel.

O; CH_3; HO_2C; CO_2H; HO; C; OH; CH_3; CH_3

5-Nitro-4'.4''-dioxy-3.5'.5''-trimethyl-fuchson-dicarbonsäure-(3'.3''), Nitro-trimethylaurindicarbonsäure $C_{24}H_{19}O_9N = CH_3\cdot C_6H_2O(NO_2):C[C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus 4.4'-Dioxy-5.5'-dimethyl-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3') und 6-Nitro-2-methyl-phenol durch Einw. von konz. Schwefelsäure und Nitrosylschwefelsäure bei 20—45° (BAYER & Co., D. R. P. 223337; *C.* **1910** II, 352; *Frdl.* **10**, 227). — Sehr wenig löslich in Wasser. — Löst sich in Wasser mit orangeroter, in Natronlauge mit scharlachroter Farbe. Ist ein nachchromierbarer Wollfarbstoff.

h) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-40}O_7$.

2-{6-Oxy-3-[4-oxy-anthrachinonyl-(1)]-benzoyl}-benzoesäure, 6'-Oxy-3'-[4-oxy-anthrachinonyl-(1)]-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{28}H_{16}O_7 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4.4'-Dioxy-diphenyl durch Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid auf 130—135° (SCHOLL, SEER, *B.* **44**, 1099). — Rotbraunes Krystallpulver (aus verd. Essigsäure). F: 237—240°. — Gibt eine rote Hydrosulfit-Küpe. — Löslich in Alkalien und Ammoniak mit violetter Farbe. — Natriumsalz. Rotbraune Krystalle. — Calciumsalz. Violett. Fast unlöslich in Wasser.

i) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-42}O_7$.

„Diretenchinonacetessigsäure" $C_{40}H_{38}O_7$ =

H_2C——CO——$CH\cdot CO_2H$; $C_{16}H_{16}$<C·OH / CO; HO·C / OC>$C_{16}H_{16}$ $\left[C_{16}H_{16} = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3<\;>C_6H_3\cdot CH_3\right]$

„Diretenchinonacetessigsäureäthylester" $C_{42}H_{42}O_7$. *B.* Aus Retenchinon und Acetessigester in Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei 45—50°, neben anderen Verbindungen (HEIDUSCHKA, KHUDADAD, *Ar.* **251**, 690). — Gelbe Krystalle (aus Essigester + Alkohol oder aus Benzol + Ligroin). F: 235—237°. Leicht löslich in Benzol,

Chloroform und Essigester, sehr wenig in siedendem Alkohol und Äther, fast unlöslich in Ligroin und Petroläther. — Wird durch kalte konzentrierte Schwefelsäure zersetzt. Spaltet beim Kochen mit Eisessig 1 Mol Wasser ab unter Bildung einer Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2621) und einer isomeren Verbindung $C_{42}H_{40}O_6$ (F: 210—220°).

$H_2C{-}CO{-}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$; $C_{16}H_{16}\langle C(CO)\rangle{-}O{-}C(CO)\rangle C_{16}H_{16}$

5. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 8 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_8$.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_8H_4O_8$.

1. ***Cyclohexadien-(3.6)-diol-(4.6)-dion-(2.5)-dicarbonsäure-(1.3), 4.6-Dioxy-2.5-dioxo-$\Delta^{3.6}$-dihydroisophthalsäure, 3.5-Dioxy-chinon-dicarbonsäure-(2.6)*** $C_8H_4O_8 = HO\cdot C{<}{C(CO_2H)\cdot CO \atop CO{-}C(OH)}{>}C\cdot CO_2H$.

4.6-Dioxy-2-oxo-5-oximino-$\Delta^{3.6}$-dihydroisophthalsäurediäthylester, 4-Monoxim des 3.5-Dioxy-chinon-dicarbonsäure-(2.6)-diäthylesters $C_{12}H_{13}O_8N = (HO)_2C_6O(:N\cdot OH)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. Leuchs, *A.* **460**, 4. — *B.* Aus Tetraoxyisophthalsäurediäthylester oder aus der Verbindung $C_{24}H_{23}O_{13}N$ (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 4331) durch Kochen mit Hydroxylamin in wäßrig-alkoholischer Alkalilauge (Leuchs, Theodorescu, *B.* **43**, 1246; L., *A.* **460**, 3). — Gelbe Nadeln (aus Aceton). F: 140—141°. Sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Aceton und heißem Eisessig, schwer in Äther und heißem Wasser.

(Formel: $C_2H_5\cdot O_2C$, $CO_2\cdot C_2H_5$, O:, O, ·OH, $C_2H_5\cdot O_2C\cdot$, N, $\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, HO, OH)

2. ***Cyclohexadien-(1.4)-diol-(2.5)-dion-(3.6)-dicarbonsäure-(1.4), 2.5-Dioxy-3.6-dioxo-$\Delta^{1.4}$-dihydroterephthalsäure, 3.6-Dioxy-chinon-dicarbonsäure-(2.5)*** $C_8H_4O_8 = HO_2C\cdot C{<}{CO\cdot C(OH) \atop C(OH)\cdot CO}{>}C\cdot CO_2H$.

3.6-Dioxy-chinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester $C_{12}H_{12}O_8 = (HO)_2C_6O_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 1046)*. Verhält sich gegen Phenolphthalein wie eine zweibasische Säure (Hantzsch, *B.* **48**, 795). — $(NH_4)_2C_{12}H_{10}O_8$. Gelb; schwer löslich in Wasser. — $C_{12}H_{12}O_8 + 2N(CH_3)_3$. Gelb; leicht löslich in Wasser. — $C_{12}H_{12}O_8 + 2N(CH_3)_3 + C_6H_6$. Rot. — Tetramethylammoniumsalz. Existiert in einer gelben und einer roten Form, die sich ineinander überführen lassen; beide Formen lösen sich in Wasser mit gelber Farbe.

3.6-Dioxy-2.5-dicyan-chinon (?) $C_8H_2O_4N_2 = (HO)_2C_6O_2(CN)_2$. *B.* Aus Chloranil und Kaliumcyanid in 85%igem Methanol (Richter, *B.* **44**, 3472; vgl. *B.* **45**, 1682). — Schwach chinonartig riechende braune Krystalle mit $2H_2O$ (aus Alkohol). Schwer löslich außer in Methanol, Alkohol und Aceton; die Lösungen fluorescieren. — Verkohlt beim Erhitzen. Wird sehr schwer verseift. — Ammoniumsalz. Dunkelrot, amorph. Sehr wenig löslich in konz. Ammoniak.

2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{10}H_8O_8$.

1. ***2.4.6-Trioxy-3-carboxy-benzoylessigsäure, 2.4.6-Trioxy-acetophenon-3.ω-dicarbonsäure*** $C_{10}H_8O_8 = (HO)_3C_6H(CO_2H)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

2.4.6-Trioxy-3-carbäthoxy-benzoylessigsäure $C_{12}H_{12}O_8 = (HO)_3C_6H(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5.7-Dioxy-2.4-dioxo-chroman-carbonsäure-(6 oder 8)-äthylester durch Einw. von 33%iger Kalilauge bei Zimmertemperatur (Sonn, *B.* **52**, 258). — Tafeln (aus Alkohol). F: ca. 160° (unkorr.; Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton und Essigester, schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Eindampfen der ammoniakalischen Lösung 2.4.6-Trioxy-3-acetyl-benzoesäureäthylester. Bei gelindem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Ausgangsmaterial, beim Kochen dessen Triacetat (Syst. No. 2626). — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine rotbraune Färbung.

2.4.6-Trioxy-3-carbomethoxy-benzoylessigsäureäthylester $C_{13}H_{14}O_8 = (HO)_3C_6H(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 1047)*. Das als Ausgangsprodukt dienende Lacton hat nicht die von JERDAN (*Soc.* **71**, 1111) angenommene Struktur (Formel I), sondern ist 5.7-Dioxy-

I. [Formel: Benzolring mit HO, OH, OH; CO—O—C:CH·CO₂·C₂H₅] II. [Formel: C₂H₅·O₂C, OH, HO; CO·CH₂·CO·O] III. [Formel: OH, HO, C₂H₅·O₂C; CO·CH₂·CO·O]

2.4-dioxo-chroman-carbonsäure-(6 oder 8)-äthylester (Formel II oder III) (LEUCHS, SPERLING, *B.* **48**, 135; SONN, *B.* **50**, 138; **52**, 256).

2.4.6-Trioxy-3-carbäthoxy-benzoylessigsäureäthylester $C_{14}H_{16}O_8 = (HO)_3C_6H(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 1047)*. *B.* Aus 5.7-Dioxy-2.4-dioxo-chroman-carbonsäure-(6 oder 8)-äthylester durch Kochen mit alkoh. Salzsäure (JERDAN, *Soc.* **71**, 1111; LEUCHS, SPERLING, *B.* **48**, 138; SONN, *B.* **50**, 138). — Prismen (aus Alkohol). F: 92—93° (LEUCHS, SPERLING, *B.* **48**, 150). Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und heißem Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig und warmem Äther, schwer löslich in kaltem Ligroin (L., SP.). — Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 160—170° entsteht 2.4.6-Trioxy-acetophenon (L., SP.). Geht bei der Einw. von Säuren in 5.7-Dioxy-2.4-dioxo-chroman-carbonsäure-(6 oder 8)-äthylester über (L., SP.). Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat ein bei 197° schmelzendes Acetat des 5.7-Dioxy-2.4-dioxo-chroman-carbonsäure-(6 oder 8)-äthylesters, 5.7-Diacetoxy-cumarin-carbonsäure-(6 oder 8)-essigsäure-(4)-diäthylester und ein Öl, das durch Kochen mit Eisessig und Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) in 5.7-Dioxy-4-methyl-cumarin-carbonsäure-(6 oder 8) übergeht (L., SP., *B.* **48**, 140).

2. ***2.4.6-Trioxy-5-acetyl-benzol-dicarbonsäure-(1.3), 2.4.6-Trioxy-5-acetyl-isophthalsäure, 2.4.6-Trioxy-acetophenon-dicarbonsäure-(3.5)*** $C_{10}H_8O_8 = CH_3 \cdot CO \cdot C_6(OH)_3(CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{14}H_{16}O_8 = CH_3 \cdot CO \cdot C_6(OH)_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man setzt 2 Mol Malonester mit 1 Atom Natrium um und erwärmt die vom Phloroglucindicarbonsäurediäthylester abgetrennten Mutterlaugen im Vakuum auf ca. 140° (LEUCHS, SIMION, *B.* **44**, 1878). Aus 2.4.6-Trioxy-isophthalsäurediäthylester durch Erhitzen mit Acetylchlorid und Eisenchlorid in Ligroin (L., SPERLING, *B.* **48**, 144). Aus 2.4.6-Trioxy-acetophenon-3.5.ω-tricarbonsäure-3.5-diäthylester beim Schmelzen (L., SI., *B.* **44**, 1883). Aus 2.4.6-Trioxy-acetophenon-3.5.ω-tricarbonsäuretriäthylester durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) (L., SI., *B.* **44**, 1882). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, ziemlich leicht in Benzol und Äther, schwer in Alkohol, Petroläther und Eisessig. — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat eine Verbindung $C_{20}H_{20}O_{10}$ oder $C_{22}H_{22}O_{11}$ (s. u.) (L., SP.).

Verbindung $C_{20}H_{20}O_{10}$ oder $C_{22}H_{22}O_{11}$. *B.* Aus 2.4.6-Trioxy-acetophenon-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (LEUCHS, SPERLING, *B.* **48**, 144). — Tafeln (aus Alkohol). F: 126—127°. Sehr leicht löslich in Aceton und Eisessig, leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Äther und heißem Ligroin. — Gibt beim Kochen mit 48%iger Bromwasserstoffsäure und Eisessig eine Verbindung $C_{12}H_{10}O_5$ (s. u.).

Verbindung $C_{12}H_{10}O_5$. *B.* Aus der Verbindung $C_{20}H_{20}O_{10}$ oder $C_{22}H_{22}O_{11}$ (s. o.) beim Kochen mit 48%iger Bromwasserstoffsäure und Eisessig (LEUCHS, SPERLING, *B.* **48**, 145). — Nadeln (aus Eisessig). F: 249—251°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, ziemlich schwer in Chloroform, sehr wenig in heißem Benzol, Äther und heißem Wasser, unlöslich in Petroläther. — Das Acetat $C_{14}H_{12}O_6$ oder $C_{16}H_{14}O_7$ schmilzt bei 128° bis 129°.

b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_8$.

4-Oxy-6-methyl-2.3-dicarboxy-benzoylameisensäure, 4-Oxy-6-methyl-2.3-dicarboxy-phenylglyoxylsäure $C_{11}H_8O_8$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Benzolring mit CO₂H, HO, CO₂H, CO·CO₂H, CH₃]

4-Methoxy-6-methyl-2-carboxy-3-carbomethoxy-benzoylameisensäure, 4-Methoxy-6-methyl-2-carboxy-3-carbomethoxy-phenylglyoxylsäure $C_{13}H_{12}O_8 = HO_2C \cdot C_6H(CH_3)(O \cdot CH_3)(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem

Dimethyläther des Kermessäuremethylesters (S. 525) durch Oxydation mit Permanganat in heißer Kaliumcarbonat-Lösung (DIMROTH, *B.* **43**, 1396, 1398). — Krystallwasserhaltige Tafeln oder Stäbchen (aus verd. Salzsäure). Schmilzt wasserhaltig bei 86°. Die wasserfreie Säure ist sehr hygroskopisch und schmilzt bei 108—110°. — Liefert bei der Oxydation mit sodaalkalischer Permanganat-Lösung Methyläthercochenillesäuremonomethylester (S. 286). — Gibt mit Phenylhydrazin in Alkohol das Phenylhydrazinsalz des Phenylhydrazons (F: 183°).

c) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_8$.

δ-Oxo-β-[6-oxy-2.4-dimethyl-3.5-dicarboxy-phenyl]-β-amylen-γ-carbonsäure, 6-Oxy-2.4.β-trimethyl-α-acetyl-3.5-dicarboxy-zimtsäure $C_{16}H_{16}O_8 = (HO_2C)_2C_6(CH_3)_2(OH)\cdot C(CH_3):C(CO_2H)\cdot CO\cdot CH_3$.

6-Oxy-2.4.β-trimethyl-α-acetyl-5-carboxy-3-carbäthoxy-zimtsäure $C_{18}H_{20}O_8 = (C_2H_5\cdot O_2C)(HO_2C)C_6(CH_3)_2(OH)\cdot C(CH_3):C(CO_2H)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.5.7-Trimethyl-3-acetyl-cumarin-dicarbonsäure-(6.8)-diäthylester durch Kochen mit 50%iger Natronlauge (JORDAN, THORPE, *Soc.* **107**, 399). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 176°. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 4.5.7-Trimethyl-3-acetyl-cumarin-dicarbonsäure-(6.8)-äthylester-(6). Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Schwefelsäure 6-Oxy-2.4.β-trimethyl-5-carboxy-3-carbäthoxy-zimtsäure. — Gibt mit Eisenchlorid eine purpurrote Färbung.

6-Oxy-2.4.β-trimethyl-α-acetyl-3.5-dicarbäthoxy-zimtsäure $C_{20}H_{24}O_8 = (C_2H_5\cdot O_2C)_2C_6(CH_3)_2(OH)\cdot C(CH_3):C(CO_2H)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.5.7-Trimethyl-3-acetyl-cumarin-dicarbonsäure-(6.8)-diäthylester durch Einw. von warmer konz. Alkalilauge (BLAND, THORPE, *Soc.* **101**, 1566; JORDAN, THORPE, *Soc.* **107**, 388, 398). Aus 6-Chlor-2.4.β-trimethyl-α-acetyl-3.5-dicarbäthoxy-zimtsäure durch Einw. von Alkalien (J., TH., *Soc.* **107**, 403). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 146°. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 4.5.7-Trimethyl-3-acetyl-cumarin-dicarbonsäure-(6.8)-diäthylester. — Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine purpurrote Färbung.

d) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_8$.

1. 3.7-Dioxy-naphthochinon-(1.4)-dicarbonsäure-(5.6) bezw. 4.6-Dioxy-naphthochinon-(1.2)-dicarbonsäure-(7.8) $C_{12}H_6O_8$, s. untenstehende Formeln.

HO·C—CO—(ring: CO_2H, ·CO_2H, ·OH); HC—CO—   bezw.   OC—CO—(ring: CO_2H, ·CO_2H, ·OH); HC=C(OH)—

2-Brom-3.7-dioxy-naphthochinon-(1.4)-dicarbonsäure-(5.6) bezw. **3-Brom-4.6-dioxy-naphthochinon-(1.2)-dicarbonsäure-(7.8), β-Bromlaccain** $C_{12}H_5O_8Br = (HO)_2C_{10}HBrO_2(CO_2H)_2$. *B.* Aus Calainsäure (Syst. No. 4866) durch Einw. von Brom in Eisessig (DIMROTH, GOLDSCHMIDT, *A.* **399**, 82). — Krystalle mit 2 H_2O (aus verd. Salzsäure). Acetonhaltige Nädelchen (aus Aceton + Petroläther). F: 234—235° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, fast unlöslich in Benzol. Löst sich in Wasser mit gelbroter, in Alkalien mit tiefroter Farbe. — Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Essigsäure bei Gegenwart von Ferrosulfat 5(oder 4)-Oxy-2.3.4 (oder 2.3.6)-tricarboxy-benzoylameisensäure und 2.2-Dibrom-1.5-dioxy-3-oxo-hydrinden-tricarbonsäure-(1.6.7) (D., G., *A.* **399**, 86). Gibt bei der Einw. von Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure das Anhydrid der 2-Brom-3.7-diacetoxy-naphthochinon-(1.4)-dicarbonsäure-(5.6) (Syst. No. 2569) (D., G., *A.* **399**, 84). Bei der Einw. von siedendem Bromwasser entsteht 2.2.5.7-Tetrabrom-6-oxy-1.3-dioxo-hydrinden-carbonsäure-(4) (α-Bromlaccain, S. 490) (D., G., *A.* **399**, 84). — Färbt Wolle aus saurem Bade mit rotgelber Farbe (D., G., *A.* **399**, 83). Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung. — $K_4C_{12}HO_8Br + H_2O$ (über P_2O_5 im Vakuum). Braune Krystalle (D., G., *A.* **399**, 83).

2. **3.7-Dioxy-5-methyl-naphthochinon-(1.4)-dicarbonsäure-(2.8)** bezw. **4.6-Dioxy-8-methyl-naphthochinon-(1.2)-dicarbonsäure-(3.5)** $C_{13}H_8O_8$, s. untenstehende Formeln. *B.* Aus Carminsäure (Syst. No. 4866) bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung bei Gegenwart von Kobaltsulfat (DIMROTH, *A.*

CH_3; HO·; ·CO·C·OH; CO·C·CO_2H; CO_2H bezw. CH_3; HO·; CO·CO; C(OH)·C·CO_2H; CO_2H

399, 16, 18). — Hellgelbes, sehr hygroskopisches Krystallpulver. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer löslich in Ligroin und Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung Carminazarin (S. 516). Geht beim Erwärmen mit Wasser, schneller mit verd. Salzsäure in 2.6(bezw. 4.6)-Dioxy-8-methyl-naphthochinon-(1.4 bezw. 1.2)-carbonsäure-(5) über. — $NaC_{13}H_7O_8 + Na_2C_{13}H_6O_8 + 5H_2O$. Hellgelbe Krystalle. Schwer löslich in Wasser mit hellgelber Farbe. Zersetzt sich bei höherer Temperatur. — $Na_3C_{13}H_5O_8 + 4H_2O$. Orangefarbene Nadeln. Leicht löslich in Wasser mit roter Farbe. Essigsäure scheidet aus der wäßr. Lösung das saure Salz ab.

e) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_8$.

α-Oxy-δ-oxo-α-[2-oxy-phenyl]-δ-[4-oxy-phenyl]-butan-β.β-dicarbonsäure, [2.α-Dioxy-benzyl]-[4-oxy-phenacyl]-malonsäure $C_{18}H_{16}O_8 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

[2.α-Dioxy-benzyl]-[4-methoxy-phenacyl]-malonsäure $C_{19}H_{18}O_8 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus dem Lacton des 2-[2-Oxy-phenyl]-3-anisoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-monoäthylesters bei gelindem Erwärmen mit $4^0/_0$iger Natronlauge (WIDMAN, *B.* **51**, 909). — Prismen (aus Eisessig). F: 119—120° (Zers.). Leicht löslich in warmem Wasser und Eisessig. — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine braunschwarze Färbung.

f) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_8$.

2.5.7.8-Tetraoxy-4-methyl-anthrachinon-carbonsäure-(1) $C_{16}H_{10}O_8 = (HO)_3C_6H(CO)_2C_6H(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$.

6-Brom-2.5.7.8-tetraoxy-4-methyl-anthrachinon-carbonsäure-(1), („Monobromcoccin") $C_{16}H_9O_8Br = (HO)_3C_6Br(CO)_2C_6H(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Kermessäure (S. 524) und Brom in siedendem Eisessig (DIMROTH, SCHEURER, *A.* **399**, 52). — Rote Prismen mit $2C_2H_4O_2$ (aus Eisessig). Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 259—260° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure und in konz. Schwefelsäure + Borsäure: D., SCH. — Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in warmer wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart eines Manganosalzes Cochenillesäure (S. 286). Bei der Einw. von Brom in wasserfreiem Methanol bei Zimmertemperatur erhält man Tribromcoccin (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 757) und eine Verbindung $C_{15}H_6O_5Br_4$ (S. 525). — Löst sich in Natronlauge mit violettroter Farbe, in konz. Schwefelsäure mit rosenroter Farbe, die auf Zusatz von Borsäure in Blauviolett umschlägt. — $KC_{16}H_8O_8Br + C_{16}H_9O_8Br$. Braune Nadeln.

Tetraacetat $C_{24}H_{17}O_{12}Br = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6Br(CO)_2C_6H(CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Monobromcoccin und Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (DIMROTH, SCHEURER, *A.* **399**, 53). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig).

g) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-42}O_8$.

4.8-Dioxo-1-[4-oxy-benzal]-5-[4-oxy-3-carboxy-benzal]-1.4.5.8-tetrahydro-anthrachinon $C_{29}H_{16}O_8$, s. nebenstehende Formel.

$HO\cdot C_6H_4\cdot CH$; O; CO; CO; O; $CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$

Pentabromderivat $C_{29}H_{11}O_8Br_5 = C_{28}H_{10}O_6Br_5\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5.5′-Methylen-disalicylsäure durch Einw. von Brom in verd. Natronlauge bei Gegenwart von Natriumborat und Natriumbromid bei 75° (CLEMMENSEN, HEITMAN, *Am. Soc.* **33**, 742). — Gelbes Pulver. Unlöslich außer in Aceton. Löslich in Alkalien.

Pentajodderivat $C_{29}H_{11}O_8I_5 = C_{28}H_{10}O_6I_5\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5.5′-Methylen-disalicylsäure durch Einw. von Jod in einer alkal. Natriumborat-Lösung (CLEMMENSEN, HEITMAN, *Am. Soc.* **33**, 743). — Rotgelbes, amorphes, unlösliches Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen. — $KC_{29}H_{10}O_8I_5$. Olivgrünes, unlösliches, luftbeständiges Pulver.

6. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 9 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_9$.

1.5-Dioxy-3-oxo-hydrinden-tricarbonsäure-(1.6.7), 3.6-Dioxy-hydrindon-(1)-tricarbonsäure-(3.4.5) $C_{12}H_8O_9$, s. nebenstehende Formel.

HO_2C; $HO_2C\cdot$ [Ring] $\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot CH_2$; $HO\cdot$ [Ring] $\cdot CO$

2.2-Dibrom-1.5-dioxy-3-oxo-hydrinden-tricarbonsäure-(1.6.7) $C_{12}H_6O_9Br_2 = C_9HBr_2O(OH)_2(CO_2H)_3$. *B.* Bei der Oxydation von β-Bromlaccain (S. 522) mit Wasserstoffperoxyd in Essigsäure bei Gegenwart von Ferrosulfat (DIMROTH, GOLDSCHMIDT, *A.* **399**, 88). — Krystalle (aus Äther + Chloroform + Gasolin). F: 188—190° (Zers.).

b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_9$.

2.5.7.8-Tetraoxy-4-methyl-6-acetyl-anthrachinon-carbonsäure-(1), Kermessäure $C_{18}H_{12}O_9$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. DIMROTH, SCHEURER, *A.* **399**, 43; D., FICK, *A.* **411**, 315. — *V.* In den Weibchen der Kermes-Schildlaus (HEISE, *Arb. Gesundh.-Amt* **11** [1895], 521; DIMROTH, *B.* **43**, 1387). — *Darst.* Die getrockneten Weibchen der Kermes-Schildlaus extrahiert man zur Entfernung von Fett und Wachs mit Äther, behandelt den Rückstand mit äther. Salzsäure und extrahiert das so erhaltene Gemisch wiederum mit Äther; den nunmehr erhaltenen Rückstand kocht man mit Alkohol aus und fällt die Kermessäure aus der alkoh. Lösung als Natriumsalz mit Natriumacetat-Lösung; eine zweite, weniger reine Portion gewinnt man aus dem Ätherextrakt durch Ausschütteln mit Natriumacetat-Lösung (H.; D., *B.* **43**, 1389; D., SCHEURER, *A.* **399**, 48). — Rote Nadeln (aus Wasser oder Essigsäure). Zersetzt sich von 250° an, ohne zu schmelzen (D., *B.* **43**, 1391). Sehr leicht löslich in Methanol und Alkohol, leicht löslich in Essigsäure, löslich in Äther, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Benzol und Chloroform (H.; D.). Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure: H.; D., *B.* **43**, 1391; D., F., *A.* **411**, 334; in Alkalilauge und Schwefelsäure + Borsäure: D., F.; in Wasser, Ammoniak, Alkohol und Äther: H. — Liefert bei Oxydation mit warmer konzentrierter Salpetersäure Nitrococcussäure (S. 98) (D., *B.* **43**, 1395). Gibt bei der Zinkstaub-Destillation 1-Methyl-anthracen und andere Produkte (D., SCH., *A.* **399**, 58). Reduziert man mit Zinkstaub in siedendem Eisessig und erhitzt das Reaktionsprodukt mit konz. Schwefelsäure auf 150°, so erhält man 3.5.8-Trioxy-1-methyl-anthrachinon (D., F., *A.* **411**, 332). Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 2,0) in Eisessig auf dem Wasserbad entsteht ein Perjodid, das beim Aufbewahren mit Alkohol + Benzol in die Verbindung $C_{18}H_{12}O_8$ (S. 525) übergeht (D., *B.* **43**, 1395). Gibt beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 150° Decarboxykermessäure (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 762) (D., SCH., *A.* **399**, 51). Liefert bei der Einw. von Brom in siedendem Eisessig Monobromcoccin (S. 523), in siedendem Methanol Tribromcoccin (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 757) und eine Verbindung $C_{15}H_6O_5Br_4$ (S. 525) (D., SCH., *A.* **399**, 52). Die Kaliumverbindung liefert beim Kochen mit Dimethylsulfat in Toluol den Dimethyläther des Kermessäuremethylesters (D., *B.* **43**, 1393). Färbt Wolle aus saurem Bade orangerot, auf Zinnbeize scharlachrot, auf Tonerdebeize bordeauxrot (D., *B.* **43**, 1391). — Löslich in Natronlauge mit violettroter Farbe; die violettrote Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Borsäure blau (H.; D., *B.* **43**, 1391). — $Na_2C_{18}H_{10}O_9$. Rotbraunes Krystallpulver (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser mit violettroter Farbe (D., *B.* **43**, 1392). — $Ba(C_{18}H_{11}O_9)_2$. Braune krystallwasserhaltige Stäbchen (aus Essig-

säure) (D.; D., SCH., *A.* **399**, 50). — $Ba_5(C_{16}H_7O_9)_2$. Fast unlöslich in Wasser (D., SCH.). — Das Anilinsalz bildet Prismen, das p-Toluidinsalz Nadeln (D.).

Verbindung $C_{16}H_{12}O_8$. *B.* Man reduziert Kermessäure mit Jodwasserstoffsäure (D: 2,0) in Eisessig und bewahrt das entstandene Perjodid einige Tage in Alkohol + Benzol auf (DIMROTH, *B.* **43**, 1395). — Rote essigsäurehaltige Nadeln (aus 80%iger Essigsäure). Zersetzt sich bei ca. 275°. Unlöslich in Wasser. Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure: D. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure eine in gelben Stäbchen krystallisierende Verbindung, die in alkal. Lösung durch Luft zum Ausgangsmaterial oxydiert wird. — Löslich in Natriumbicarbonat-Lösung mit roter Farbe, die auf Zusatz von Natronlauge in Blau umschlägt. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett.

Verbindung $C_{15}H_6O_5Br_4$. *B.* Aus Monobromcoccin (S. 523) durch Einw. von Brom in kaltem absolutem Methanol oder aus Kermessäure durch Einw. von Brom in siedendem absolutem Methanol (DIMROTH, SCHEURER, *A.* **399**, 57). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). — Löslich in Natronlauge mit himbeerroter, in konz. Schwefelsäure mit rosenroter Farbe.

Dimethyläther des Kermessäuremethylesters $C_{21}H_{18}O_9$ = $(CH_3\cdot O)(HO)_2C_6(CO\cdot CH_3)(CO)_2C_6H(CH_3)(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Kaliumverbindung der Kermessäure durch Kochen mit Dimethylsulfat in Toluol (DIMROTH, *B.* **43**, 1393). — Orangerote Nadeln (aus Eisessig). F: 310°. Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure: D., *B.* **43**, 1394. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in heißer Kaliumcarbonat-Lösung Methyläthercochenillesäure-monomethylester und 4-Methoxy-6-methyl-2-carboxy-3-carbomethoxy-benzoylameisensäure. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die auf Zusatz von Borsäure in Blau umschlägt. — Kaliumverbindung. Bräunlichorangefarben. Sehr wenig löslich.

2.5.7.8-Tetraacetoxy-4-methyl-6-acetyl-anthrachinon-carbonsäure-(1), Tetraacetat der Kermessäure $C_{26}H_{20}O_{13} = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6(CO\cdot CH_3)(CO)_2C_6H(CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Kermessäure durch Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (DIMROTH, *B.* **43**, 1393). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Färbt sich bei 220—230° rot; F: 245°. Löslich in heißem Alkohol, sehr wenig löslich in Benzol, unlöslich in Äther und Wasser. — Löslich in Natriumbicarbonat-Lösung mit gelber Farbe.

c) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_9$.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{24}H_{18}O_9$.

1. *4'.4''-Dioxy-2.6-dimethyl-fuchson-tricarbonsäure-(3.3'.3'')* $C_{24}H_{18}O_9$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.4'-Dioxy-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3') und 6-Oxy-2.4-dimethyl-benzoesäure durch Einw. von konz. Schwefelsäure und Nitrit bei 20—40° (BAYER & Co., D. R. P. 243086; *C.* **1912** I, 623; *Frdl.* **10**, 230). — Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Löst sich in Wasser mit scharlachroter, in Natronlauge mit rotvioletter Farbe. Ist ein nachchromierbarer Wollfarbstoff.

2. *4'.4''-Dioxy-5'.5''-dimethyl-fuchson-tricarbonsäure-(3.3'.3'')* $C_{24}H_{18}O_9$, s. nebenstehende Formel.

6(?)-Chlor-4'.4''-dioxy-5'.5''-dimethyl-fuchson-tricarbonsäure-(3.3'.3'') $C_{24}H_{17}O_9Cl$ = $HO_2C\cdot C_6H_2ClO\!:\!C[C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus 4.4'-Dioxy-5.5'-dimethyl-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3') und 4(?)-Chlor-salicylsäure durch Einw. von konz. Schwefelsäure und Nitrit bei 20—40° (BAYER & Co., D. R. P. 243086; *C.* **1912** I, 623; *Frdl.* **10**, 231). — Schwer löslich in Wasser. — Löslich in Wasser mit scharlachroter, in Natronlauge mit blaustichig roter Farbe. Ist ein nachchromierbarer Wollfarbstoff.

2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{25}H_{20}O_9$.

1. *4'.4''-Dioxy-2.5'.5''-trimethyl-fuchson-tricarbonsäure-(5.3'.3'')* $C_{25}H_{20}O_9$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.4'-Dioxy-5.5'-dimethyl-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3') und m-Kresotinsäure durch Einw. von konz. Schwefelsäure und Nitrit bei 20—40° (BAYER & Co., D. R. P. 243086; *C.* **1912** I, 623; *Frdl.* **10**, 231). — Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Löslich in Wasser mit orangeroter, in Natronlauge mit blaustichig roter Farbe. Ist ein nachchromierbarer Wollfarbstoff.

2. ***4'.4''-Dioxy-5.5'.5''-trimethyl-fuchson-tricarbonsäure-(3.3'.3'')*** $C_{25}H_{20}O_9$, s. nebenstehende Formel.

6-Chlor-4'.4''-dioxy-5.5'.5''-trimethyl-fuchson-tricarbonsäure-(3.3'.3'') $C_{25}H_{19}O_9Cl = (HO_2C)(CH_3)C_6HClO:C[C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus 4.4'-Dioxy-5.5'-dimethyl-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3') und 4-Chlor-2-oxy-3-methyl-benzoesäure durch Einw. von konz. Schwefelsäure und Nitrit bei 20—40° (BAYER & Co., D. R. P. 243086; *C.* **1912** I, 623; *Frdl.* **10**, 231). — Schwer löslich in Wasser. — Löslich in Wasser mit scharlachroter, in Natronlauge mit blaustichig roter Farbe. Ist ein nachchromierbarer Wollfarbstoff.

3. **4'.4''-Dioxy-2.6.5'.5''-tetramethyl-fuchson-tricarbonsäure-(3.3'.3'')** $C_{26}H_{22}O_9$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.4'-Dioxy-5.5'-dimethyl-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3') und 6-Oxy-2.4-dimethyl-benzoesäure durch Einw. von konz. Schwefelsäure und Nitrit bei 20—40° (BAYER & Co., D. R. P. 243086; *C.* **1912** I, 623; *Frdl.* **10**, 230). — Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Löslich in Wasser mit scharlachroter, in Natronlauge mit rotvioletter Farbe. Ist ein nachchromierbarer Wollfarbstoff.

7. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 10 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_{10}$.

2.4.6-Trioxy-3.5-dicarboxy-benzoylessigsäure, 2.4.6-Trioxy-acetophenon-3.5.ω-tricarbonsäure $C_{11}H_8O_{10} = (HO_2C)_2C_6(OH)_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

2.4.6-Trioxy-acetophenon-3.5.ω-tricarbonsäure-3.5-diäthylester $C_{15}H_{16}O_{10} = (C_2H_5\cdot O_2C)_2C_6(OH)_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2 Mol Malonester durch Einw. von 1 Atom Natrium, neben anderen Produkten (LEUCHS, SIMION, *B.* **44**, 1883). — Prismen (aus Benzol). F: ca. 165° (Zers.). Löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Äther, unlöslich in Petroläther. — Geht beim Schmelzen in 2.4.6-Trioxy-acetophenon-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester über (L., SI.). Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat 5.7-Diacetoxy-cumarin-dicarbonsäure-(6.8)-essigsäure-(4)-diäthylester-(6.8) (L., SI.; L., SPERLING, *B.* **48**, 137).

2.4.6-Trioxy-acetophenon-3.5.ω-tricarbonsäuretriäthylester $C_{17}H_{20}O_{10} = (HO)_3C_6(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2 Mol Malonester durch Einw. von 1 Atom Natrium, neben anderen Produkten (LEUCHS, SIMION, *B.* **44**, 1879). — Nadeln (aus Alkohol). F: 95,5° bis 96,5°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, heißem Alkohol und heißem Eisessig, ziemlich leicht in Äther, schwer in Petroläther. — Gibt beim Erhitzen mit Wasser auf 160—170° Phloracetophenon (LEUCHS, SPERLING, *B.* **48**, 151). Beim Kochen mit überschüssigem Hydroxylamin in alkoh. Lösung erhält man 3-[2.4.6-Trioxy-3.5-dicarbäthoxy-phenyl]-isoxazolon-(5) (Syst. No. 4331) und bei ca. 230° (Zers.) schmelzende Nadeln (L., SI., *B.* **44**, 1880). Liefert beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser auf 110—130° Phloroglucin (L., SI., *B.* **44**, 1880). Durch Einw. von Natronlauge bei Zimmertemperatur entsteht eine Verbindung $C_{15}H_{14}O_9$ (S. 527) (L., SI., *B.* **44**, 1882). Beim Aufbewahren in konz. Schwefelsäure entsteht eine Verbindung $C_{17}H_{18}O_9$ (s. u.) (L., SI., *B.* **44**, 1882). Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) liefert 2.4.6-Trioxy-acetophenon-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (S. 521) und eine Verbindung $C_{16}H_{18}O_{10}$ (s. u.) (L., SI., *B.* **44**, 1882). Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat 5.7-Diacetoxy-cumarin-dicarbonsäure-(6.8)-essigsäure-(4)-triäthylester (L., SI., *B.* **44**, 1880; L., SP., *B.* **48**, 136). — Die Lösung in kalter konzentrierter Salpetersäure ist gelblich (L., SI., *B.* **44**, 1879). Löslich in alkoh. Eisenchlorid-Lösung mit tiefrotbrauner Farbe (L., SI., *B.* **44**, 1879).

Verbindung $C_{17}H_{18}O_9$. *B.* Aus 2.4.6-Trioxy-acetophenon-3.5.ω-tricarbonsäuretriäthylester durch Einw. von konz. Schwefelsäure (LEUCHS, SIMION, *B.* **44**, 1882). — Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). F: 153—154°. Leicht löslich in Eisessig und Aceton, ziemlich leicht in heißem Benzol, mäßig in Äther.

Verbindung $C_{16}H_{18}O_{10}$. *B.* Aus 2.4.6-Trioxy-acetophenon-3.5.ω-tricarbonsäuretriäthylester durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) (LEUCHS, SIMION, *B.* **44**, 1883). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 99—100°.

Verbindung $C_{15}H_{14}O_9$. *B.* Aus 2.4.6-Trioxy-acetophenon-3.5.ω-tricarbonsäuretriäthylester durch Einw. von Natronlauge (LEUCHS, SIMION, *B.* **44**, 1882). — Prismen (aus Benzol). F: 162—163°.

b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_{10}$.

5(oder4)-Oxy-2.3.4(oder2.3.6)-tricarboxy-benzoylameisensäure,5(oder 4)-Oxy-2.3.4 (oder 2.3.6)-tricarboxy-phenylglyoxylsäure $C_{11}H_6O_{10}$ = $(HO_2C)_3C_6H(OH)\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Bromlaccain (S. 522) durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Essigsäure bei Gegenwart von Ferrosulfat in der Wärme (DIMROTH, GOLDSCHMIDT, *A.* **399**, 86). — Tafeln (aus Aceton + Chloroform). F: 229,5—230° (unter Anhydridbildung). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Eisessig und Äther. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 130—140° Phenol-tetracarbonsäure-(2.3.4.5). — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine braunrote Färbung.

c) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-44}O_{10}$.

4.8-Dioxo-1.5-bis-[4-oxy-3-carboxy-benzal]-1.4.5.8-tetrahydro-anthrachinon $C_{30}H_{16}O_{10}$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Tribromderivat (s. u.) durch Kochen mit Zinkstaub und Kalilauge (CLEMMENSEN, HEITMAN, *Am. Soc.* **33**, 743). — Braunes Pulver (aus wäßr. Aceton). Zersetzt sich bei 185°. — $K_4C_{30}H_{12}O_{10}$. — $CaC_{30}H_{14}O_{10}$.

O CO $CH\cdot C_6H_3<^{OH}_{CO_2H}$

CO

$^{HO}_{HO_2C}>C_6H_3\cdot CH$ O

Diäthylester $C_{34}H_{24}O_{10} = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH:C_6H_2O(CO)_2C_6H_2O:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen des Silbersalzes der vorstehenden Säure mit überschüssigem Äthyljodid in absol. Alkohol im Rohr auf 160° (CLEMMENSEN, HEITMAN, *Am. Soc.* **33**, 744). — Harzige Masse. Löslich in Benzol. — Gibt bei Einw. von Essigsäureanhydrid eine Verbindung $C_{46}H_{40}O_{16}$ (?) [braune amorphe Masse; F: oberhalb 70°; sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther, schwer in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Petroläther].

Tribromderivat des 4.8-Dioxo-1.5-bis-[4-oxy-3-carboxy-benzal]-1.4.5.8-tetrahydro-anthrachinons $C_{30}H_{13}O_{10}Br_3 = (HO)_2C_{28}H_9Br_3O_4(CO_2H)_2$. *B.* Aus 5.5'-Methylendisalicylsäure durch Einw. von Brom und Natriumbromid in Natronlauge bei 45° (CLEMMENSEN, HEITMAN, *Am. Soc.* **33**, 740). — Spröde Masse (aus Äther). Zersetzt sich oberhalb 200°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton. — Geht beim Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge in die bromfreie Säure (s. o.) über. Bei der Destillation des Calciumsalzes mit Kaliumcarbonat entstehen Phenol und andere Produkte. — Löslich in Alkalien mit roter Farbe. — $K_4C_{30}H_9O_{10}Br_3$. Dunkle Masse (aus verd. Alkohol). Löslich in Wasser mit roter Farbe, unlöslich in Aceton. — $CaC_{30}H_{11}O_{10}Br_3$. Dunkelrote Masse.

Heptabromderivat des 4.8-Dioxo-1.5-bis-[4-oxy-3-carboxy-benzal]-1.4.5.8-tetrahydro-anthrachinons $C_{30}H_9O_{10}Br_7 = (HO)_2C_{28}H_5Br_7O_4(CO_2H)_2$. *B.* Aus 5.5'-Methylendisalicylsäure durch Erhitzen mit Brom und Natriumbromid in einer wäßr. Lösung von Natriumcarbonat und Natriumhydroxyd auf 60° (CLEMMENSEN, HEITMAN, *Am. Soc.* **33**, 742). — Hellgelbes Pulver (aus Aceton + Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 200°. Sehr leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol, unlöslich in Chloroform, Benzol und Petroläther. Löslich in Alkalien. — $K_4C_{30}H_5O_{10}Br_7$. Dunkle Masse. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aceton.

Trijodderivat des 4.8-Dioxo-1.5-bis-[4-oxy-3-carboxy-benzal]-1.4.5.8-tetrahydro-anthrachinons $C_{30}H_{13}O_{10}I_3 = (HO)_2C_{28}H_9I_3O_4(CO_2H)_2$. *B.* Aus 5.5'-Methylendisalicylsäure durch Erhitzen mit Jod und Natriumjodid in Natronlauge auf 80° oder mit Jod und Quecksilberoxyd in Eisessig auf 75° (CLEMMENSEN, HEITMAN, *Am. Soc.* **33**, 741). — Rötliche Masse. Zersetzt sich oberhalb 230°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Wasser, Chloroform, Benzol und Petroläther. — Geht beim Kochen mit Zinkstaub und Kalilauge in eine jodfreie Verbindung über. Spaltet beim Erhitzen mit verd. Alkalicarbonat-Lösung oder mit verd. Säure im Rohr Kohlendioxyd ab. Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid und Eisessig eine Verbindung $C_{42}H_{29}O_{16}I_3$ [gelb; löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Benzol, Chloroform und Petroläther]. — Löslich in Alkalien mit roter Farbe. — $K_4C_{30}H_9O_{10}I_3$. — $CaC_{30}H_{11}O_{10}I_3$.

Register.

Vorbemerkungen s. Hptw. Bd. I, S. 939, 941.

Bis- siehe auch Di-

C.

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

I.

J.

O.

R.

S.

Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze.

Zu Bd. III/IV des Ergänzungswerks.

Seite 196 Zeile 11 v. u. streiche: „Ultraviolettes“.
„ 215 „ 7 v. o. statt: „(Syst. No. 2301)“ lies: „(Syst. No. 2272)“.
„ 318 „ 19 v. u. statt: „$D_4^{100,7}$“ lies: „D_4^{107}“.
„ 522 „ 19 v. o. hinter: „c = 2“ füge ein: „l = 20 cm“.

Zu Bd. V des Ergänzungswerks.

Seite 202 Zeile 26—28 v. o. Nach einer Privat-Mitteilung von COHEN sind die Angaben über die linksdrehende Form zu streichen.
„ 299 „ 22 v. o. statt: „Acenaphthen-sulfonsäure-(5)“ lies: „Acenaphthen-sulfonsäure-(3)“.
„ 23 v. o. hinter: „*R. A. L.* [5] **21** I, 782“ schalte ein: „; DZIEWOŃSKI, GALITZERÓWNA, KOCWA, *C.* **1926** II, 2816). Aus Acenaphthen-sulfonsäure-(5) beim Schmelzen mit Alkali (KALLE & Co., D. R. P. 248994; *C.* **1912** II, 300; *Frdl.* **11**, 226; D., G., K.).“

Zu Bd. VI des Ergänzungswerks.

Seite 103 Zeile 5 v. u. statt: „o- und p-Phenolsulfonsäure“ lies: „Phenolsulfonsäure“.
„ 258 „ 13—11 v. u. Nach einer Privat-Mitteilung von COHEN sind die Angaben über die linksdrehende Form zu streichen.
„ 8—6 v. u. Nach einer Privat-Mitteilung von COHEN ist der Passus „COHEN, MARSHALL, WOODMAN, ... Kp_{32}: 138—140° (C., M., W.)“ zu streichen.
„ 456 „ 12 v. o. statt: „camphocarbonsäure“ lies: „campher-carbonsäure-(2)“.
„ 522 „ 23 v. u. nach: „*Am.* **50**, 393“ schalte ein: „; VORLÄNDER, FRITZSCHE, *B.* **46**, 1795“.
„ 563 „ 20 v. o. nach: „**26**, 627“ füge zu: „; KLEE, *Ar.* **252**, 255“.

Zu Bd. VII/VIII des Ergänzungswerks.

Seite 20 Zeile 11 v. u. statt: „2-Isopropyl-“ lies: „2(oder 3)-Isopropyl-“.
„ 56 „ 22 v. u. statt: „Isophorylamin“ lies: „Dihydroisophorylamin“.
„ 375 „ 23 v. o. statt: „in methylalkoholischer Salzsäure“ lies: „in Eisessig-Salzsäure“.
„ 437 „ 2—3 v. o. statt: „Anthracen-aldehyd-(9 oder 10)-carbonsäure-(10 oder 9)“ lies: „Anthracen-aldehyd-(9 oder 1)-carbonsäure-(1 oder 9)“.
„ 466 Textzeile 19 v. u. statt: „Na_2SO_3“ lies: „Na_2S“.
„ 497 Zeile 1 v. o. statt: „2.2′-Dimethyl-4.4′-bis-[o-carboxy-benzoyl]-diphenyl“ lies: „2.2′-Dimethyl-5.5′-bis-[o-carboxy-benzoyl]-diphenyl“.
„ 548 „ 19 v. o. statt: „*Am. Soc.* **39**“ lies: „*Am.* **39**“.
„ 620 „ 27 u. 28 v. o. statt: „**6 (oder 4)-Oxy-4 (oder 6)-[carbomethoxy-oxy]-**“ lies: „**6-Oxy-4-[carbomethoxy-oxy]-**“.
„ 29 v. o. nach: „$(CH_3 \cdot O_2C \cdot O)(HO)C_6H_2(CH_3) \cdot CHO$“ füge zu: „Zur Konstitution vgl. E. FISCHER, H. O. L. FISCHER, *B.* **47**, 505. —“.
„ 643 „ 5 v. o. hinter: „Lösung“ schalte ein: „mit Eisenchlorid“.

Seite 687 Textzeile 3 v. u. hinter: „No. 2626" füge an: „; vgl. dazu SONN, *B.* **50**, 138; **52**, 256".

„ 1 v. u. Formel:

„ CO——O | HO·C_6H(·OH)(OH)—C:CH·CO_2·C_2H_5" ersetze durch: „ C_2H_5·O_2C·C_6H(HO·)(OH)<O·CO·CH_2·CO>".

„ 778 Spalte 1, Zeile 16 v. u. statt: „benzofluoren" lies: „benzofluorenon".

Zu Bd. IX des Ergänzungswerks.

Seite 141 Zeile 10 v. u. statt: „Eiswasser (FRANCHIMONT" lies: „siedende Kalilauge (VAN DORSSEN".

„ 168 „ 14 v. o. statt: „mit Methanol .... 3.5-Dinitro-2-methoxy-benzoesäure" lies: „mit Alkohol (CONTARDI, Priv.-Mitt.) .... Äthyläther-3.5-dinitro-salicylsäure".

„ 207 „ 19 v. o. hinter: „*A.* **380**, 296)." füge ein: „Beim Erhitzen von Atropasäure mit Phosphorpentachlorid (ST., R.)."

„ 226 „ 7 v. u. statt: „Beim Kochen" lies: „Bei mehrstündigem Kochen".

„ 271 „ 24 v. o. hinter: „Salzsäure" füge ein: „und nachfolgenden Verseifen mit methylalkoholischer Kalilauge".

„ 274 „ 5 v. o. statt: „α-Phenyl-oxy-mono-" lies: „α-Phenyl-oxy-homo-".

„ 314 „ 5 v. u. statt: „die Natriumsalze der" lies: „bei nachfolgender Einw. von Salzsäure".

„ 4 v. u. statt: „ihres Monoäthylesters" lies: „ihren Monoäthylester".

„ 342 „ 10—12 v. u. statt: „γ-cyclopentyl-" lies: „$\gamma.\gamma$-tetramethylen-".

„ 347 „ 12—13 u. 11 v. u. statt: „γ-[3-Methyl-cyclohexyl]-" lies: „$\gamma.\gamma$-[β-Methyl-pentamethylen]-".

„ 348 „ 23 v. u. hinter: „(„Cedrendicarbonsäure")"
„ 19 v. u. hinter: „(CO_2·CH_3)$_2$" } füge ein: u. *(S. 780)*".

„ 363 „ 3—2 v. u. statt: „die Verbindung .... formuliert)" lies: „Phthalylacetessigester" C_6H_4<C=C(CO·CH_3)·CO_2·C_2H_5 / CO>O (?) (Syst. No. 2620)".

„ 383 „ 29 v. u. statt: „Natrium" lies: „Natriummethylat".

„ 416 „ 11 v. u. hinter: „Atrolactinsäure" fügee in: „und nachfolgendem Erhitzen".
hinter: „*A.* **380**," füge ein: „284 Anm. 3,".

Zu Bd. X des Ergänzungswerks.

Seite 244 Zeile 29 v. u. statt: „**3.5-Dimethoxy-benzoesäure-isoamylester**" lies: „**4-Oxy-3.5-dimethoxy-benzoesäure-isoamylester**".

„ 261 „ 24—30 v. o. Der Artikel „4-Oxy-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8), 4-Oxy-naphthalsäure" ist zu streichen.

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz A. G., Würzburg.


HONI SOIT QUI MAL Y PENSE
DIEU ET MON DROIT